



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze w układach Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr

Author: Wojciech Kowalski

Citation style: Kowalski Wojciech. (2009). Fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze w układach Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

*Fazy międzymetaliczne o
złożonej strukturze
w układach Al-Ni-Cr
i Al-Pd-Cr*

mgr Wojciech Kowalski

Promotor
Prof. dr hab. Marian Surowiec

*Pracę realizowano w ramach projektu
badawczego
nr N N507 400335
finansowanego przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa
Wyższego
w latach 2008 – 2010.*

Spis treści:

1. Wstęp	5
2. Związki międzymetaliczne o złożonej strukturze	8
2.1. Kwaziperiodyczne fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze – kwazikryształy	9
2.2. Aproksymanty struktur kwazikrystalicznych	11
2.3. Fazy kwazikrystaliczne w stopach na bazie aluminium z metalami przejściowymi	15
3. Równowaga fazowa w układach Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr	18
3.1. Układy dwuskładnikowe	18
3.1.1. Układ Al-Cr	18
3.1.2. Układ Al-Pd	20
3.1.3. Układ Al-Ni	22
3.2. Układy trójskładnikowe	24
3.2.1. Układ Al-Ni-Cr	24
3.2.2. Układ Al-Pd-Cr	26
4. Teza i cele pracy	27
5. Materiał badań	28
6. Metodyka badań stosowana w pracy	30
6.1. Badania metalograficzne	30
6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	32
6.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	33
6.4. Rentgenowska analiza proszkowa (XRD)	35
6.5. Termiczna analiza różnicowa (DTA)	36
6.6. Pomiar mikrotwardości metodą Vickersa	37
7. Wyniki badań	40
7.1. Fazy w układzie Al-Ni-Cr	40
7.1.1. Dwuskładnikowa faza γ_1 i równowagi fazowe w temperaturze 1150°C	40
7.1.2. Dwuskładnikowe fazy γ_2 i δ (cięcie izotermiczne w temperaturze 1025°C)	43
7.1.3. Trójskładnikowe fazy ζ oraz ϵ w temperaturze 1000°C	45
7.1.4. Faza ζ w temperaturze 900°C	50
7.1.5. Trójskładnikowe fazy ζ , ζ_1 oraz ϕ w temperaturach 800°C i 700°C	53
7.2. Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Ni-Cr	61
7.2.1. Trójskładnikowa faza ζ	61

7.2.2. Trójskładnikowa faza ζ_1	63
7.2.3. Trójskładnikowa faza ϕ	65
7.2.4. Trójskładnikowa faza ε	67
7.3. Fazy w układzie Al-Pd-Cr	70
7.3.1. Równowagi fazowe w temperaturze 1020°C	70
7.3.2. Trójskładnikowe fazy S i ε w temperaturze 990°C	72
7.3.3. Fazy S, ε i ζ_a w temperaturze 970°C	74
7.3.4. Fazy ζ_a i ζ_b w temperaturze 930°C	76
7.3.5. Faza T w temperaturze 900°C	80
7.3.6. Równowagi pomiędzy fazami w temperaturze 780°C	85
7.3.7. Równowagi pomiędzy fazami w temperaturze 680°C	88
7.4. Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Pd-Cr	90
7.4.1. Trójskładnikowe fazy ζ_a i ζ_b	90
7.4.2. Trójskładnikowa faza ε	94
7.4.3. Trójskładnikowa faza T	96
7.4.4. Trójskładnikowa faza S	98
7.5. Wyniki pomiarów mikrotwardości Vickersa	100
8. Dyskusja wyników	101
8.1. Układ Al-Ni-Cr	101
8.2. Układ Al-Pd-Cr	107
8.3. Mikrotwardość Vickersa	110
9. Wnioski	111
10. Spis literatury	112
11. Dodatek	116

1. Wstęp

Fazy międzymetaliczne są stałymi związkami zawierającymi dwa lub więcej, najczęściej metalicznych składników (dopuszcza się obecność składnika niemetalicznego), posiadającymi odmienne właściwości od tworzących je pierwiastków stopowych. Do faz międzymetalicznych zalicza się m.in. [1]:

- fazy elektronowe (Hume-Rothery’ego);
- fazy Lavesa;
- fazy Zintl’a;
- fazy kwazikrystaliczne oraz aproksymanty.

Fazy Hume-Rothery’ego charakteryzują się strukturę krystaliczną posiadającą charakter roztworu stałego. Tworzą się one, gdy struktury pierwiastków mają jednakowy typ sieci krystalicznej oraz gdy różnica promieni atomowych nie przekracza 15%. Wzajemnej rozpuszczalności pierwiastków sprzyja sąsiedztwo w układzie okresowym – podobne struktura elektronowa i zbliżone właściwości. Pierwiastki o wyższej wartościowości lepiej rozpuszczają się w pierwiastku o niższej wartościowości.

Strukturę faz elektronowych warunkują trzy wartości stężeń elektronowych [2]. Stężenie elektronowe to stosunek liczby swobodnych elektronów (wartościowości) do liczby atomów (e/a). Jeśli znane są ułamki molowe, to stężenie elektronowe (f) wylicza się sumując iloczyn ułamków molowych (N) i wartościowości (w) wszystkich składników stopu:

$$f = N_A w_A + N_B w_B + \dots + N_N w_N \quad (1)$$

Typowym układem, w którym występują fazy elektronowe jest układ Cu-Zn. W układzie tym wyróżnia się:

- fazy β (CuZn) o stosunku (e/a)= $21/14=(3/2)$ i strukturze A2 regularnej złożonej typu Mn β lub A3;
- fazy γ (Cu₅Zn₈) o stosunku (e/a)= $21/13$ i strukturze regularnej złożonej (52 atomy w komórce);
- fazy ϵ (CuZn₃) o stosunku (e/a)= $21/12=(7/4)$ i strukturze heksagonalnej zwartej A3.

Dla kwazikryształów o symetrii ikosaedru istotną rolę odgrywają elektrony 3d wprowadzane przez metale przejściowe z zachowaniem reguł Hume Rothery’ego.

Fazy Lavesa są fazami międzymetalicznymi, które posiadają skład stechiometryczny AB₂ [3]. Stanowią klasę związków międzymetalicznych, w której głównym czynnikiem

decydującym o typie struktury jest możliwość zwartego wypełnienia przestrzeni uwarunkowanego stosunkiem promieni atomowych. Fazy te wynikają z ułożenia sferycznych atomów o średnicach pozostających w stosunku $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$. Atomy pierwiastka B tworzą tetraedr wokół atomów pierwiastka A w związku AB_2 . Fazy Lavesa występują w postaci struktur należących do układu regularnego (C15) oraz heksagonalnego (C14 i C36) [1]. Fazy Lavesa cieszą się szczególnym zainteresowaniem w nowoczesnej metalurgii ze względu na ich niezwykle właściwości fizykochemiczne.

Fazy Zintl są produktem reakcji pomiędzy pierwiastkami z grupy 1 (metale alkaliczne, np. Li, Na) lub z grupy 12 (cynkowce, np. Zn, Cd, Hg) oraz z metalami lub półprzewodnikami z prawej strony układu okresowego (należących do grup 13, 14, 15, 16, np. Tl, Si) [3]. Tworzą one podgrupę kruchych, wysokotopliwych faz międzymetalicznych, które są diamagnetykami bądź wykazują niezależne od temperatury właściwości paramagnetyczne. Fazy Zintl są słabymi przewodnikami lub półprzewodnikami. Występuje w nich najczęściej wiązanie jonowe, w którym następuje całkowite przemieszczenie się elektronów do mniej elektrododatniego metalu. Do faz Zintl należą np. NaTl, NaSi, Na_2Tl , Mg_2Si .

Fazy międzymetaliczne stanowią bardzo liczną i różnorodną klasę materiałów. Wiele z nich znalazło zastosowanie dzięki ich szczególnym właściwościom odmiennym od właściwości tworzących je pierwiastków.

Szczególnym przypadkiem faz międzymetalicznych o złożonej strukturze są fazy pozbawione symetrii translacyjnej. Fazy takie zostały odkryte przez Shechtmana w 1982 roku, który zidentyfikował fazę ikosaedryczną w szybko schłodzonym stopie $Al_{86}Mn_{14}$ wykazującą symetrię pięciokrotną, dotychczas zabronioną przez klasyczną krystalografię [4]. Fazy o takiej symetrii nazwano *kwazikryształami* lub *fazami kwaziperiodycznymi*. Znane są ponadto kwazikryształy, w których stwierdzono występowanie 8 – krotnych (CrNiSi, MnSi), 10 – krotnych (AlMn) i 12-krotnych (NiCr) osi symetrii.

Wkrótce po odkryciu kwazikryształów zainteresowano się fazami periodycznymi o strukturze bardzo podobnej do struktury kwazikryształów. Fazy te zostały określone jako *aproksymanty struktur kwazikrystalicznych* [5]. Aproksymanty tworzą się w tych samych układach co kwazikryształy. Szczególnie interesującym przykładem tych faz są związki z grupy faz ϵ , będące aproksymantami fazy dekahedralnej. Fazy ϵ krystalizują w układzie

rombowym zachowując jednakowe parametry a i b , natomiast parametry c odpowiadają w przybliżeniu stosunkowi $1:(1 + \tau):(2 + \tau):(3 + \tau)$, gdzie τ jest złotym ilorazem.

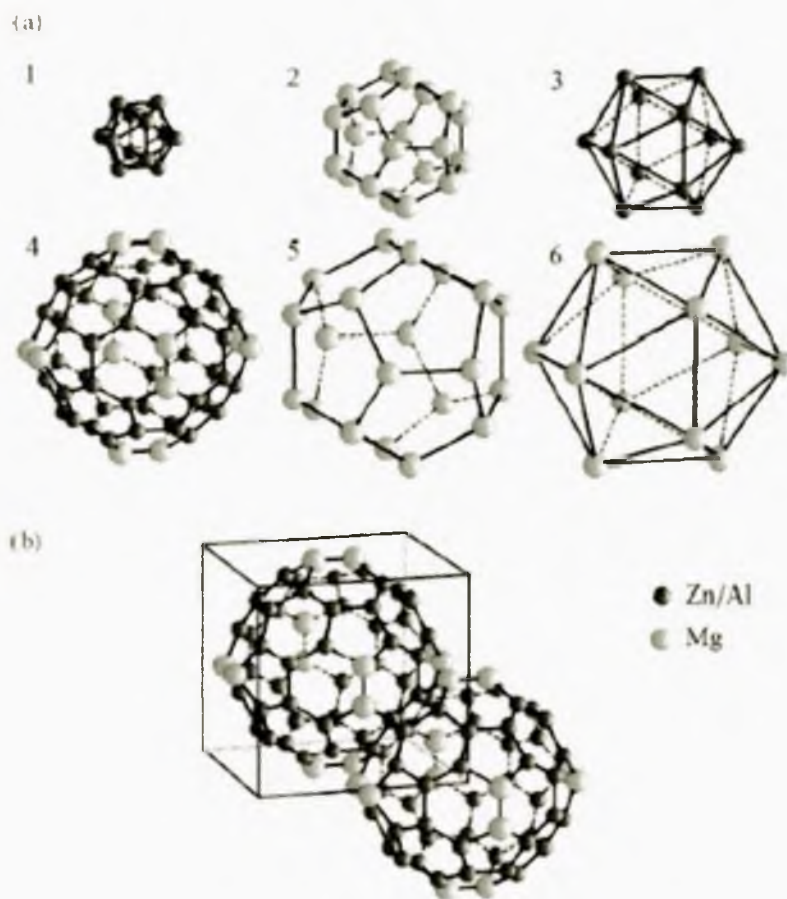
W celu określenia związku pomiędzy warunkami tworzenia się faz międzymetalicznych o złożonej strukturze oraz faz kwazikrystalicznych a ich składem chemicznym i parametrami obróbki cieplnej niezbędne jest opracowanie diagramów fazowych określających obszary występowania tych faz. Wiele stopów zawierających złożone fazy międzymetaliczne nie było badanych w sposób systematyczny i wciąż brak jest odpowiedzi odnośnie stabilności faz występujących w tych układach. Aktualnie wiadomo, że w stopach na bazie aluminium z metalami przejściowymi tworzą się zarówno fazy kwazikrystaliczne jak i periodyczne fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze [6]. Przeprowadzenie badań dotyczących analizy składu fazowego stopów na bazie aluminium z metalami przejściowymi dostarczy informacji o wysokiej wartości poznawczej jak i aplikacyjnej w zakresie tworzenia się faz międzymetalicznych o złożonej strukturze i ich właściwości. Szczegółowe badania pozwolą na opracowanie technologii otrzymywania kwazikryształów i aproksymantów o interesujących właściwościach fizycznych.

W wyniku prowadzonej wieloletniej współpracy naukowo-badawczej prowadzonej pomiędzy Instytutem Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego a Instytutem Fizyki Ciała Stałego, Forschungszentrum Juelich (Niemcy) wykryto m.in. nową fazę międzymetaliczną w dwuskładnikowym układzie Al-Cr wygrzewanym przez okres 3 miesięcy [7]. Fakt ten jak również występowanie niestabilnych faz kwazikrystalicznych w układzie Al-Cr [8] stał się przesłanką do podjęcia niniejszej pracy mającej na celu przeprowadzenie badań poszerzonego układu dwuskładnikowego Al-Cr o trzeci pierwiastek (metal przejściowy). Jako trzeci pierwiastek wybrano nikiel oraz pallad znajdujące się w 10 grupie układu okresowego pierwiastków. Nikiel i pallad posiadają ten sam typ struktury A1, natomiast różnią się elektroujemnością – w przypadku niklu wynosi ona 2 a w przypadku palladu 2,2 według skali Linusa Paulinga.

2. Związki międzymetaliczne o złożonej strukturze

Związki międzymetaliczne o złożonej strukturze są związkami krystalicznymi z rodziny faz międzymetalicznych, które charakteryzują się [9]:

- a) dużymi komórkami elementarnymi, zawierającymi do kilku tysięcy atomów;
- b) występowaniem określonych rodzajów klasterów, najczęściej o symetrii ikosaedru (rys. 1);
- c) właściwościami fizycznymi odmiennymi od właściwości pierwiastków stopowych.



Rys.1. Budowa klastera Bergmana w aproksymancie $Mg_{40.5}Al_{25.3}Zn_{34.2}$: a) rozmieszczenie atomów na sześciu powłokach klastera, b) rozmieszczenie klasterów w komórce przestrzennej centrowanej – dla przejrzystości klasterzy umieszczono w środku przestrzennym i w jednym z ośmiu naroży [23, 78].

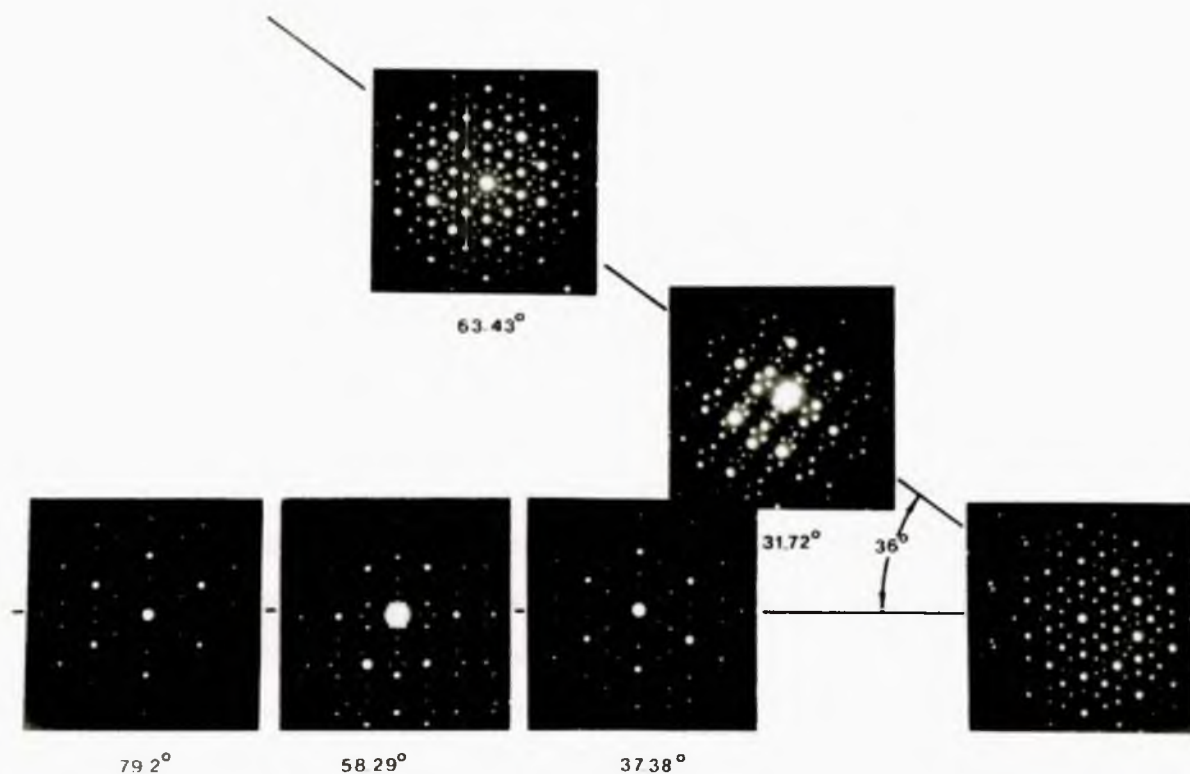
Niezależnie od stopnia złożoności, strukturę związków międzymetalicznych można opisać za pomocą jednej z 230 krystalograficznych grup przestrzennych [10]. Wyjątek stanowią kryształy aperiodyczne, jak kryształy o strukturach modulowanych niewspółmiernie,

kryształy kompozytowe oraz kwazikryształy. Ich struktury mogą być odpowiednio sklasyfikowane poprzez wielowymiarowe grupy przestrzenne.

2.1. Kwaziperiodyczne fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze - kwazikryształy

Kwazikryształy zostały odkryte w 1982 roku przez Dana Shechtmana, który badając stopy Al z 10-14% Mn stwierdził występowanie w nich 5-krotnych osi symetrii, co wyklucza periodyczność sieci krystalicznej [4]. Odkrycie tego zjawiska stało się sensacją i wywołało wiele emocji wśród krystalografów, fizyków i chemików ciała stałego oraz materiałoznawców. Opóźnione, bo dopiero w roku 1984, opublikowanie pracy było rezultatem nieukrywanej rezerwy środowiska naukowego do przełomowego odkrycia. W następnych latach w kwazikryształach stwierdzono ponadto występowanie zakazanych dotąd 8, 10 i 12-krotnych osi symetrii.

Termin „*kwazikryształ*” został po raz pierwszy wprowadzony przez Levine i Steinhardt’a, którzy opublikowali materiał na temat nowej struktury atomowej [11]. Nowa struktura charakteryzowała się uporządkowaniem dalekiego zasięgu, lecz raczej kwaziperiodycznym niż periodycznym. Idealne kwazikryształy posiadały dyfraktogramy z ostrymi refleksami braggowskimi przyporządkowanymi zabronionym modelom krystalograficznym. W szczególności, kwazikryształy o symetrii ikosaedrycznej zostały pokazane jako najbardziej prawdopodobne. To dało do myślenia, że faza kwazikrystaliczna w stopach Al-Mn badanych przez Shechtmana była fazą ikosaedryczną (rys. 2).



Rys. 2. Elektronogramy ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej stopu Al-Mn wg [4]

Badanie kwazikryształów napotkało jednak na kilka dużych przeszkód, a mianowicie:

- nie są one fazami równowagowymi i otrzymywane są poprzez szybkie schładzanie;
- refleksy dyfrakcyjne są ostre, ale nie tak jak refleksy Bragga;
- w początkowym okresie trudno było otrzymać monokwazikryształ, obecnie można już otrzymać wielościenne kwazikryształy oraz monokwazikryształy stosując np. metodę nachylonego frontu krystalizacji (IFC) [12].

2.2. Aproksymanty struktur kwazikrystalicznych

W wielu stopach z fazami kwazikrystalicznymi można potwierdzić istnienie faz periodycznych, których elektronogramy wykazują uderzające podobieństwo do elektronogramów faz kwazikrystalicznych. Różnicę między tymi elektronogramami można opisać jako przesunięcie niektórych punktów sieci odwrotnej, co w rezultacie powoduje nieznaczne zmiany w ich intensywności [13]. Ze względu na podobieństwo strukturalne do kwazikryształów fazy te zostały określone jako *aproksymanty struktur kwazikrystalicznych*. Po raz pierwszy termin *aproksymant* został użyty w pracy Elser’a i Henley’a [5], w której podjęto skuteczną próbę opisania otrzymanej eksperymentalnie struktury fazy periodycznej α -AlMnSi przy pomocy metody rzutowania z n -wymiarowej przestrzeni na płaszczyznę dwuwymiarową. Przecięcie n -wymiarowej przestrzeni z dwuwymiarową płaszczyzną rzutowania pod kątem, którego tangens jest równy złotemu ilorazowi τ , generuje aperiodyczny, jednowymiarowy ciąg Fibonacciego. Wybierając kąt przecięcia, będący liczbą wymierną i kolejnym przybliżeniem liczby τ np. $1/1$, $2/1$, $3/2$, $5/3$, $8/5$...otrzymamy wymierny aproksymant o strukturze periodycznej.

Aproksymanty kwazikryształów obserwowane były m.in. w stopach Al-Cu-Mg, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Cr, Al-Pd-Mn, Al-Si-Mn, Al-Li-(Cu, Mg, Zn) i Ti-V-Si [13].

W układzie Al-Cu-Cr stwierdzono obecność aproksymanta $1/1$ fazy ikosaedrycznej i [13]. Aproksymant ten krystalizuje w układzie regularnym, jego skład chemiczny wynosi $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Cr}_{13}$, parametr komórki elementarnej a wynosi 1,268 nm. Aproksymanty należące do układu regularnego odkryto także w układzie Al-Si-Mn [5].

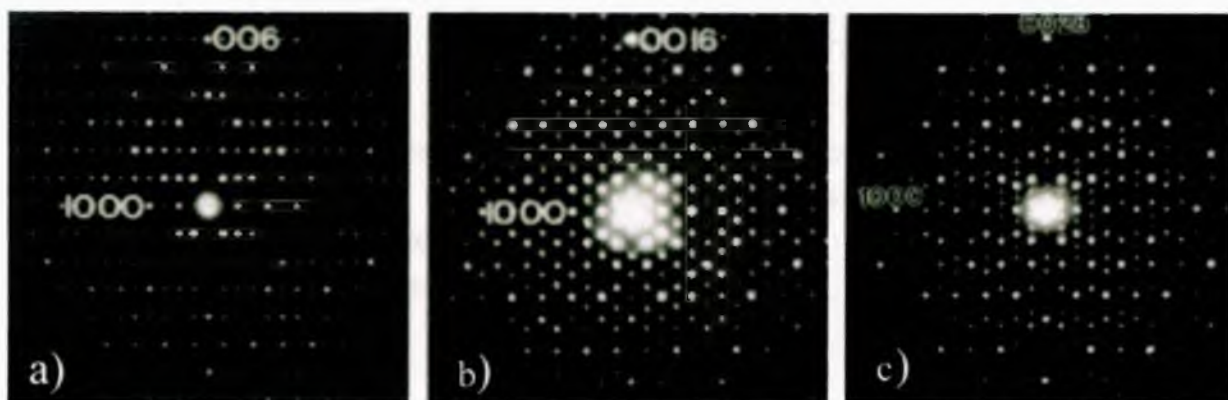
W układzie Al-Pd-Mn odkryto występowanie dwóch regularnych aproksymantów $1/1$ i $2/1$ fazy kwazikrystalicznej $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [14]. W przypadku zmienionego składu chemicznego fazy kwazikrystalicznej, tj. dla $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}$ stwierdzono obecność czterech aproksymantów należących do układu rombowego (aproksymanty $1/1$, $2/1$, $3/2$, $5/3$) o jednakowym parametrze b a różniących się wielkościami parametrów a i c .

Szczególnie interesującym przykładem aproksymantów są fazy z grupy ϵ . Fazy te są aproksymantami fazy dekahedralnej i podobnie jak kwazikryształy charakteryzują się komórką elementarną o bardzo dużych rozmiarach wypełnioną klasterami atomowymi [15]. Fazy ϵ krystalizują w układzie rombowym, przy czym parametry $a \approx 2,35$ nm i $b \approx 1,68$ nm są jednakowe dla wszystkich wariantów faz ϵ . Parametr c faz oznaczonych kolejno ϵ_6 , ϵ_{16} , ϵ_{22} , ϵ_{28} i ϵ_{34} wynosi odpowiednio ≈ 1.23 , 3.24 , 4.49 , 5.70 i 7.01 nm co odpowiada w przybliżeniu

stosunkowi $1:(1 + \tau):(2 + \tau):(3 + \tau)$, gdzie τ jest równe ilorazowi wynikającemu ze złotego podziału odcinka [16]. Wartość τ wynosi:

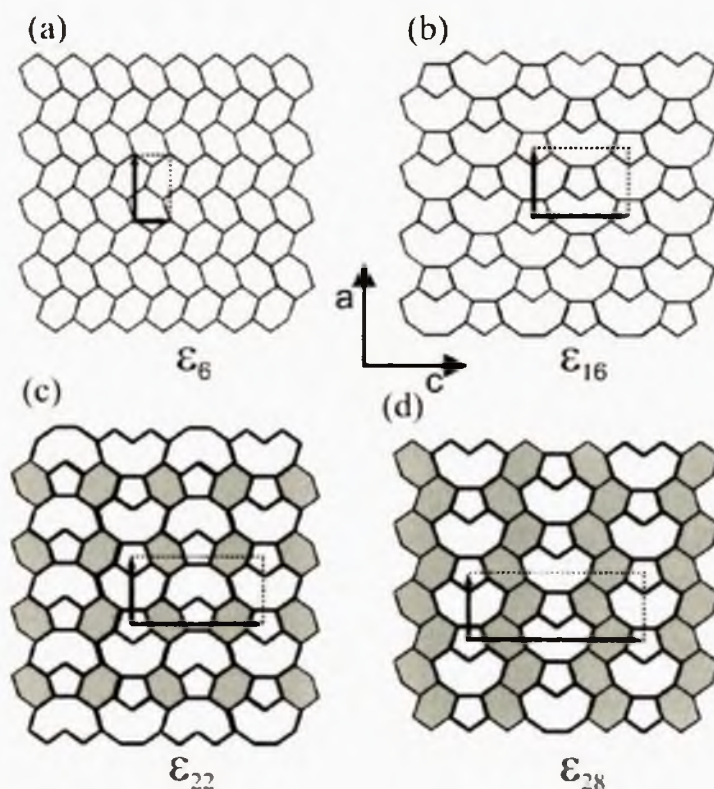
$$\tau = 2 \cos(\Pi / 5) = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618034 \quad (2)$$

Indeks l stojący przy symbolu fazy ($l = 6, 16, 22, 28, 36$) jest liczbą $(00l)$ silnych refleksów odpowiadających odległości międzypłaszczyznowej równej w przybliżeniu 0,2 nm. Elektronogramy faz ϵ charakteryzują się występowaniem tzw. pseudo-10-krotnej osi symetrii co pokazuje podobieństwo budowy tych faz do dekalgonalnych kwazikryształów (rys. 3). Fazy ϵ obserwowano w dwuskładnikowych stopach Al-Pd i Al-Ru [17-20], w trójskładnikowych stopach Al-Pd-TM (TM = Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Re, Cr, Ru) oraz w Al-Rh-(Cu, Ni) [16, 21, 22] przy zawartości od 72 do 76 at.% Al.



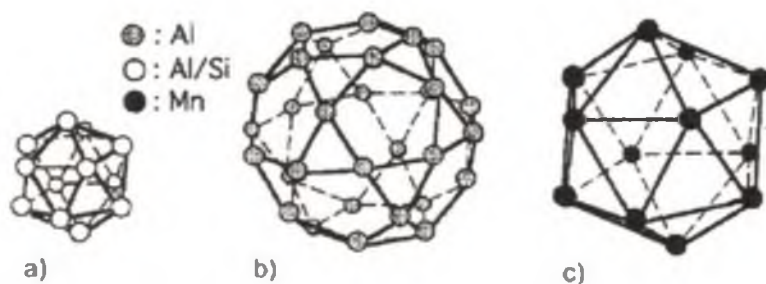
Rys. 3. Elektronogramy faz ϵ w stopach Al-Pd i Al-Rh wzdłuż kierunku $[010]$: a) ϵ_6 , b) ϵ_{16} , c) ϵ_{28} [19].

Opis geometryczny faz ϵ można przedstawić w uproszczony sposób za pomocą określonego układu klasterów (*cluster tiling*) [16]. Metoda ta opiera się na wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), w której refleksy na elektronogramach odpowiadają poszczególnym grupom atomów (klastery). Układ klasterów fazy ϵ_6 można przedstawić tylko za pomocą spłaszczonego sześciokąta (rys. 4a), natomiast układ klasterów fazy ϵ_{16} tylko za pomocą tzw. bananokształtnego dziewięciokąta z dołączonym pięciokątem foremnym (rys. 4b). Układ klasterów faz ϵ_{22} i ϵ_{28} można przedstawić używając kombinacji tych figur (rys. 4c,d).



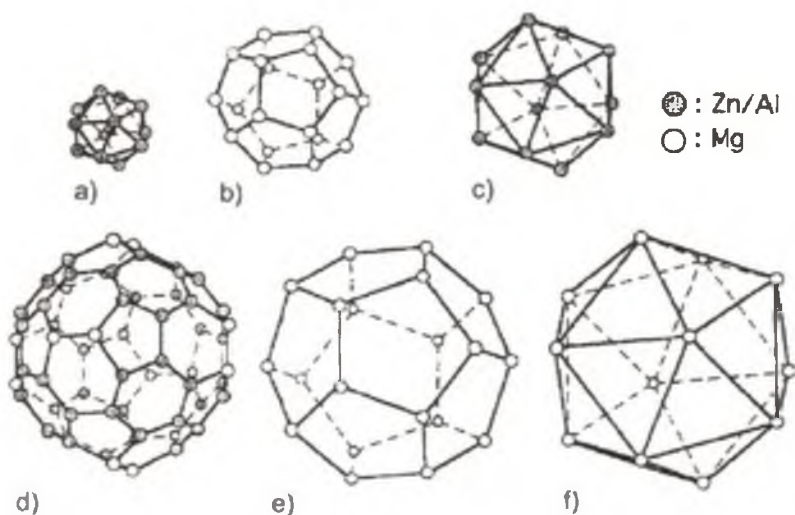
Rys. 4. Układy klasterów w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku [010]: a) ϵ_6 , b) ϵ_{16} , c) ϵ_{22} , d) ϵ_{28} . Komórki elementarne zaznaczono prostokątami. Strzałki w środkowej części rysunku oznaczają główne kierunki krystalograficzne [16].

Cechą wspólną kwazikryształów i aproksymantów jest ich budowa wewnętrzna – są złożone z tych samych klasterów. W kwazikryształach, gdzie translacja jako przekształcenie symetryczne nie występuje, wprowadza się pojęcie uśrednionej komórki krystalicznej wypełnionej klasterami atomowymi (*average unit cell*) [15]. Zarówno kwazikrystały jak i aproksymanty posiadają krystaliczną bądź uśrednioną kwazikrystaliczną komórkę o dużych rozmiarach, która może zawierać ponad tysiąc atomów uporządkowanych w klastera [23]. Kwazikrystały i aproksymanty różnią się jednak zasadniczo pod względem rozmieszczenia klasterów. W kwazikryształach klastera rozmieszczone są aperiodycznie, w aproksymantach – periodycznie. Aproksymanty będące periodycznymi związkami międzymetalicznymi o złożonej strukturze zawierają w swoich elementarnych komórkach setki lub tysiące atomów, stąd też w zakresie uporządkowania bliskiego zasięgu są niemal identyczne z kwazikryształami.



Rys. 5. Powłoki w klastrze Mackay'a w fazie α -(Al-Mn-Si): a) ikosaedr (12 atomów), b) ikosidodekaedr (30 atomów), c) ikosaedr (12 atomów) [24]

Podstawowym klastrzem występującym w fazach ikosaedrycznych jest klastr Mackay'a, składający się z 54 atomów rozmieszczonych na 3 powłokach (rys. 5) oraz bardziej rozbudowany klastr Bergmana składający się z 136 atomów rozmieszczonych na sześciu powłokach (rys. 6). Pierwsze trzy powłoki w klastrze Mackaya utworzone są przez ikosaedr (12 atomów), ikosidodekaedr (30 atomów) oraz ponownie ikosaedr (12 atomów). Ikosidodekaedr tworzący drugą powłokę jest połączony z pozostałymi powłokami poprzez oktaedr wzdłuż kierunków $\langle 111 \rangle$, tak więc atomy ikosidodekaedru zajmują pozycje na środkach krawędzi ikosaedru zewnętrznego. Na pierwszych trzech powłokach klastra Bergmana, utworzonych kolejno przez ikosaedr (12 atomów), dodekaedr (20 atomów) oraz ponownie ikosaedr (12 atomów) znajdują się 44 atomy. Następne powłoki tworzone są przez ikosaedr ścięty (60 atomów), dodekaedr (20 atomów) oraz ikosaedr (12 atomów).



Rys. 6. Powłoki w klastrze Bergmana w fazie $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$: a) ikosaedr (12 atomów), b) dodekaedr (20 atomów), c) ikosaedr (12 atomów), d) ikosaedr ścięty (60 atomów), e) dodekaedr (20 atomów), f) ikosaedr (12 atomów) [24].

2.3. Fazy kwazikrystaliczne w stopach na bazie aluminium z metalami przejściowymi.

W układach na bazie aluminium zaobserwowano dwa typy struktur kwazikrystalicznych. Fazy I posiadają strukturę ikosaedryczną, która jest kwaziperiodyczna w trzech wymiarach. Fazy D posiadają struktury o symetrii dekalgonalnej lub pentagonalnej, które są kwaziperiodyczne w dwóch wymiarach [13, 25]. Fazy ikosaedryczne (fazy I) mają symetrię typową dla doskonałego ikosaedru, który posiada jedną 5-krotną, 10 trójkrotnych i 15 dwukrotnych osi symetrii. Dekagonalne kwazikryształy posiadają struktury, które są periodyczne wzdłuż 10-krotnej osi symetrii oraz kwaziperiodyczne w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi. Odległość międzypłaszczyznowa wzdłuż osi 10-krotnej jest zawsze wielokrotnością $\sim 0,4$ nm. Do dnia dzisiejszego stwierdzono występowanie odległości międzypłaszczyznowych $\sim 0,4$; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4 i 3,6, które odpowiadają fazom dekalgonalnym oznaczonym kolejno przez D_1 ; D_2 ; D_3 ; D_4 ; D_6 i D_9 [21].

Fazy kwazikrystaliczne w układach na bazie Al posiadają skład chemiczny zawierający się w granicach około 60-85 at.% Al. Ogółem, metastabilne kwazikryształy obserwowano w układach dwuskładnikowych na bazie Al z metalami przejściowymi od V do Ni, od Mo do Pd oraz od W do Pt (tablica 1). Dodatek trzeciego pierwiastka z grupy metali przejściowych powoduje ustabilizowanie się faz kwazikrystalicznych. Stabilne kwazikryształy były obserwowane w trójskładnikowych układach na bazie wymienionych układów dwuskładnikowych (tablica 2). Mogą być powiązane przynajmniej z jedną z trzech grup: Al-Cu-TM, Al-Pd-TM i Al-Ni-TM (gdzie TM – metal przejściowy) [21]. W innych układach metastabilne kwazikryształy były obserwowane w szybko schłodzonych stopach.

Tablica 1.

Przykłady stopów z metastabilnymi fazami kwazikrystalicznymi w stopach dwuskładnikowych na bazie Al z metalami przejściowymi [19, 25, 26]

Fazy ikosaedryczne I	Fazy dekalgonalne D
Al ₄ Mn Al ₈₆ Fe ₁₄ Al ₄ Cr Al ₆ Ru Al ₇₈ Re ₂₂ Al ₄ V Al ₉₂ Mo ₈ Al ₉₂ W ₈ Al ₈₆ W ₁₄	Al ₅ Ir (D ₄) Al ₅ Pd (D ₁ , D ₄) Al ₅ Pt (D) Al ₅ Os (D ₁) Al ₅ Ru (D ₁) Al ₅ Rh (D ₄) Al ₄ Mn (D ₂ , D ₃ , D ₄) Al ₈₆ Fe ₁₄ (D ₃ , D ₄) Al ₇₃ Co ₂₇ (D ₂) Al ₁₃ Co ₄ (D ₃ , D ₄) Al ₆₉ Ni ₃₁ (D ₁) Al ₃ Ni (D ₄)

Stabilne fazy kwazikrystaliczne otrzymano po raz pierwszy w 1986 roku, kiedy to odkryto fazę ikosaedryczną w stopie Al₆Li₃Cu, która formowała się jako związek równowagowy oraz jako pojedyncze ziarna o rozmiarach bliskich milimetra i ściankach o idealnie triakontaedralnym kształcie [27]. Obserwacje eksperymentalne były zgodne z kwazikrystalicznym modelem z naprężeniami fazonowymi, które powstały podczas krzepnięcia.

W roku 1987 otrzymano kwazikrystały z układu Al-Fe-Cu [28], a następnie w 1990 z układu Al-Pd-Mn [29]. Uformowały się one podczas procesu powolnego chłodzenia, zachowywały się jak fazy stabilne, wzrost ziaren o symetrii dodekaedru przebiegał w łatwy sposób a szerokości refleksów dyfrakcyjnych były ograniczone tylko przez rozdzielczość aparatury pomiarowej. Były to kwazikrystały idealne, których struktura mogła już być opisana w obrębie modelu kwazikrystalicznego i jego wielowymiarowej periodycznej reprezentacji.

Tablica 2.

Przykłady stopów z fazami kwazikrystalicznymi w stopach trójskładnikowych na bazie Al z metalami przejściowymi [6, 26]

Fazy ikosaedryczne	Fazy dekadagonalne
Al-(Cr _{1-x} Fe _x) Al-(Mn _{1-x} Fe _x) Al ₆₂ Cr ₁₉ Si ₁₉ Al ₆₀ Cr ₂₀ Ge ₂₀ Al – Cr – Ru Al-Mn-(Cr,Fe) Al ₇₃ Mn ₂₁ Si ₆ Al ₅₅ Mn ₂₀ Si ₂₅ Al ₆₅ Cu ₂₀ Mn ₁₅ Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅ Al ₆₅ Cu ₂₀ Cr ₁₅ Al ₆₄ Cu ₂₂ Ru ₁₄ Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ Al ₇₁ Pd ₂₀ Re ₉ Al ₆ CuLi ₃ Al – Ni – Nb	Al ₇₉ Mn _{19,4} Fe _{2,6} Al ₆₅ Cu ₂₀ Mn ₁₅ Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅ Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅ Al ₇₅ Cu ₁₀ Ni ₁₅ Al ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀

3. Równowaga fazowa w układach Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr

3.1. Układy dwuskładnikowe

3.1.1. Układ Al-Cr

Podstawą analizy układów trójskładnikowych jest uprzednia znajomość układów dwuskładnikowych. Badania diagramu fazowego Al-Cr mają już blisko stuletnią historię. Pierwsza wersja opracowana przez A.J. Bradley’a i S.S. Lu [30] bazowała na ich własnych pomiarach oraz na wcześniejszych wersjach opracowanych przez M. Goto i G. Dogane oraz W.L. Fink i H.R. Freche (patrz: odnośniki w pracy [31]). H. Zoller [32] określił rozpuszczalność chromu w aluminium, a W. Köster, E. Wachtel i K. Grube [33] opracowali kompletny układ używając metalografii, dyfrakcji rentgenowskiej i pomiarów podatności magnetycznej.

Układ fazowy Al-Cr składa się z kaskady perytektyk rozciągniętych od roztworu stałego Al w Cr do Al [7, 33-36]. W obszarze od 0 do 50% Cr stwierdzono występowanie w nim sześciu faz międzymetalicznych: Al_7Cr (θ), Al_5Cr (η), Al_4Cr (μ), Al_3Cr (ν), Al_8Cr_5 (γ_1) oraz Al_8Cr_5 (γ_2) (rys. 7). Faza γ_1 jest stabilna tylko w podwyższonych temperaturach, podczas gdy w niższych temperaturach występuje faza γ_2 o takim samym składzie chemicznym jak γ_1 . Zakres występowania faz γ_1 i γ_2 mieści się w obszarze od 30 do 42% Cr. W odróżnieniu od wysokotemperaturowej fazy γ_1 należącej do układu regularnego, niskotemperaturowa faza γ_2 posiada romboedrycznie odkształconą strukturę (strukturę mosiądzu γ) z kątem $\alpha < 90^\circ$ zmieniającym się wraz ze zmianą składu chemicznego [35]. Najnowsze badania wykazały, iż zarówno niskotemperaturowy obszar γ_2 jak i wysokotemperaturowy obszar γ_1 zachowuje ciągłość składu chemicznego w zakresie od 30 do 42% Cr [35] w przeciwieństwie do wcześniejszych badań gdzie poszczególne podobszary były traktowane jako odrębne fazy [30, 31, 33].

W układzie Al-Cr odkryto tylko jedną metastabilną fazę kwazikrystaliczną o symetrii ikosaedru [8]. Faza ta występowała w zakresie 21-26 wag. % Cr i została otrzymana w wyniku bardzo szybkiego chłodzenia metodą melt-spinningu.

Tablica 3.
Charakterystyka faz układu Al-Cr o zawartości do 50% Cr [7, 35, 36].

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci				Temp. topnienia (°C)
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ (°)	
θ (Al ₇ Cr)	C2/m	2,53	0,76	1,09	$\beta = 128,68^\circ$	790
η (Al ₅ Cr)	C2/c	1,76	3,05	1,76	$\beta \approx 90^\circ$	865
μ (Al ₄ Cr)	P6 ₃ /mmc	2,00	-	2,47	-	1040
ν (Al ₁₁ Cr ₄)	P $\bar{1}$	0,51	0,90	0,50	$\alpha = 91,84^\circ$ $\beta = 100,77^\circ$ $\gamma = 107,59^\circ$	~800
γ_1 (Al ₈ Cr ₅)	I $\bar{4}$ 3m	0,91	-	-	-	1320
γ_2 (Al ₈ Cr ₅)	R3m	1,27	-	0,79	-	1060-1140

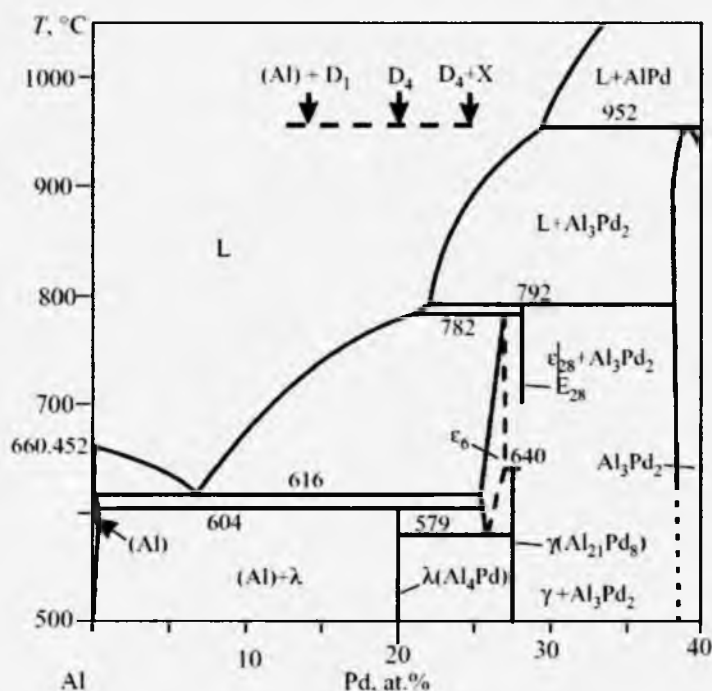
3.1.2. Układ Al-Pd

Układ Al-Pd w zakresie do 50% Pd charakteryzuje się występowaniem sześciu faz [17]. Faza γ tworzy się w wyniku reakcji perytektoidalnej między fazami ϵ_6 i ϵ_{28} w temperaturze około 640°C o składzie Al₃Pd (Al₇₅Pd₂₅). Struktura tej fazy należy do układu tetragonalnego i jest zbliżona do struktury fazy Al₂₁Pt₈ (I4₁/a; $a = 1,2962$ nm, $c = 1,0684$ nm). W temperaturze 604°C w wyniku reakcji perytektoidalnej pomiędzy fazami ϵ_6 i (Al) powstaje niskotemperaturowa faza λ o strukturze heksagonalnej (P6₃22; $a = 1,3085$ nm, $c = 0,9633$ nm) i składzie stechiometrycznym Al₄Pd.

Faza β o strukturze regularnej (Pm $\bar{3}$ m; $a=3036$ nm) krystalizuje w wyniku topnienia kongruentnego, natomiast faza Al₃Pd₂ o strukturze należącej do układu heksagonalnego oznaczona symbolem δ (P $\bar{3}$ m1; $a = 0,4219$ nm, $c = 0,5161$ nm) powstaje w wyniku reakcji perytektycznej pomiędzy fazą ciekłą a fazą β .

Wysokotemperaturowe fazy ϵ_6 i ϵ_{28} krystalizują w wyniku reakcji perytektycznych w temperaturach 782°C i 792°C zachowując skład stechiometryczny Al_3Pd . Na diagramie fazowym fazy te sąsiadują ze sobą. Identyfikacja tych faz była utrudniona ze względu na brak kontrastu metalograficznego [17]. Obecność dwóch faz ϵ została potwierdzona za pomocą dyfrakcji elektronowej oraz za pomocą różnicowej analizy termicznej. Fazy ϵ_6 i ϵ_{28} krystalizują w układzie rombowym, przy czym różnice dotyczą parametru c , który dla ϵ_6 wynosi 1,23 nm, a dla ϵ_{28} – 5,70 nm. Parametry a i b obu faz są jednakowe, tj. $a = 2,35$ nm, $b = 1,68$ nm. Oprócz elektronogramów opisanych wyżej faz zaobserwowano również rentgenogramy o rozmieszczeniu refleksów typowym dla ϵ_6 ale z dodatkowymi słabymi refleksami. Fazę tę oznaczono jako ϵ_6^* . Nie określono jednak warunków krystalizacji tej fazy ani jej obszaru jednorodności. Dane na temat faz układu Al-Pd przedstawiono w tablicy 4.

Wszystkie odmiany strukturalne fazy ϵ są typowymi aproksymantami fazy dekalgonalnej D_4 , która tworzy się w dwuskładnikowym układzie Al-Pd [18]. Jest to wystarczający powód aby twierdzić, iż rozszerzenie układu o trzeci pierwiastek przejściowy może doprowadzić do uformowania się stabilnych faz kwazikrystalicznych w obszarze występowania faz ϵ (rys. 8). Wartość parametru c pozostaje w stosunku 6:16:22:28:34:40. Oznaczenia tych faz odnoszą się do tego stosunku.



Rys. 8. Diagram fazowy Al-Pd z zaznaczonym obszarem krystalizacji faz dekalgonalnych [17, 19]

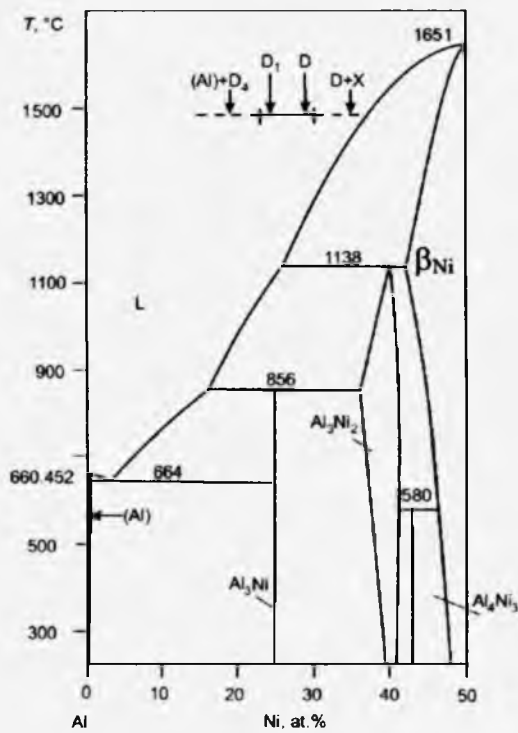
Tablica 4.

Charakterystyka faz układu Al-Pd o zawartości do 50% Pd [17].

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci				Temp. topnienia (°C)
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ (°)	
λ (Al ₄ Pd)	P6 ₃ 22	1,31	-	0,96	-	604
γ (Al ₂₁ Pd ₈)	I4 ₁ /a	1,30	-	1,07	-	640
ϵ_6 (Al ₃ Pd)	Pna2 ₁	2,35	1,68	1,23	-	782
ϵ_{28} (Al ₃ Pd)	C2mm	2,35	1,68	5,70	-	792
δ (Al ₃ Pd ₂)	P $\bar{3}$ m1	0,42	-	0,52	-	952
β (AlPd)	Pm $\bar{3}$ m	0,30	-	-	-	1645

3.1.3. Układ Al-Ni

W układzie Al-Ni w obszarze do 50% Ni występują cztery stabilne fazy międzymetaliczne [41, 42]. Faza AlNi oznaczona jako β krystalizuje w wyniku kongruentnego topnienia w temperaturze 1651°C. Struktura tej fazy należy do układu regularnego (struktura krystaliczna typu B2, Pm $\bar{3}$ m, a = 0,29 nm). W temperaturze 1138°C w wyniku reakcji perytektycznej pomiędzy fazą β a fazą ciekłą krystalizuje faza δ -Al₃Ni₂. Faza ta posiada strukturę należącą do układu trygonalnego (P $\bar{3}$ m1, a = 0,40 nm, c = 0,49 nm). Faza Al₃Ni o strukturze należącej do układu rombowego (Pnma; a = 0,66 nm, b = 0,74 nm, c = 0,48 nm) powstaje w wyniku reakcji perytektycznej między fazą δ a fazą ciekłą w temperaturze 856°C. Ponadto stwierdzono obecność niskotemperaturowej fazy Al₄Ni₃, która krystalizuje w układzie regularnym w wyniku reakcji perytektoidalnej pomiędzy fazami β i δ [43, 47] (rys.9). W tablicy 5 zestawiono informacje na temat periodycznych faz międzymetalicznych tworzących się w układzie Al-Ni.



Rys. 9. Diagram fazowy Al-Ni z zaznaczonym obszarem krystalizacji faz dekalonalnych [25, 43].

W układzie Al-Ni zaobserwowano krystalizację metastabilnych faz kwazikrystalicznych o symetrii dekalonalnej, które otrzymywano w wyniku szybkiego chłodzenia. Fazy dekalonalne krystalizowały w stopach o zawartości od 10 do 35% Ni, przy czym najsilniejsze refleksy dyfrakcyjne fazy dekalonalnej zaobserwowano dla stopu $Al_{75}Ni_{25}$. Skład chemiczny tej fazy zmieniał się w przedziale od 24 do 30% Ni [44]. Wynika z tego, iż faza dekalonalna krystalizuje w przedziale diagramu fazowego Al-Ni pomiędzy fazami Al_3Ni i $\delta-Al_3Ni_2$. Potwierdzeniem tej tezy było otrzymanie stabilnej fazy dekalonalnej w trójskładnikowym układzie Al-Ni-Co [45].

Tablica 5.

Charakterystyka faz układu Al-Ni o zawartości do 50% Ni [38, 46, 47].

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci				Temp. topnienia (°C)
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ (°)	
Al ₃ Ni	Pmna	0,66	0,74	0,48	-	856
δ (Al ₃ Ni ₂)	$P\bar{3}m1$	0,40	-	0,49	-	1138
Al ₄ Ni ₃	Ia $\bar{3}d$	1,14	-	-	-	580
β_{Ni} (AlNi)	$Pm\bar{3}m$	0,29	-	-	-	1651

3.2. Układy trójskładnikowe

3.2.1. Układ Al-Ni-Cr

Diagram fazowy Al-Ni-Cr był obiektem wielu interesujących badań, którymi zajmowano się już od lat 50 XX w, jednakże głównie zajmowano się obszarem diagramu bogatym w nikiel [47, 48]. Obszarowi bogatemu w aluminium poświęcono dotychczas kilka publikacji. Podczas gdy w obszarze diagramu poniżej 60% Al nie stwierdzono trójskładnikowych faz międzymetalicznych, badania bogatych w Al odlewanych stopów Al-Ni-Cr za pomocą transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały obecność kilku złożonych struktur w obszarze trójskładnikowym diagramu fazowego [49]. Trójskładnikowe fazy oznaczone jako ρ , λ i ϕ tworzyły się w pobliżu dwuskładnikowych faz μ -Al₄Cr i η -Al₅Cr i charakteryzowały się zmiennością struktur. Tak w obszarze fazy ϕ zaobserwowano struktury z układu jednoskośnego i rombowego, w obszarze fazy λ - z układu rombowego i trójskośnego, a w obszarze fazy ρ - z układu heksagonalnego (ρ_2 i ρ_3) i romboedrycznego (ρ_1) (tablica 6).

W pracy D. N. Comptona i in. [50] badano ten sam obszar diagramu fazowego również używając nie wygrzewanych próbek. Próbki były badane za pomocą mikroskopii świetlnej, elektronowej mikroskopii skaningowej, rentgenowskiej analizy fazowej oraz mikrotwardości Vickersa. Badania potwierdziły obecność trzech faz trójskładnikowych, jednak obszary jakie zajmowały różniły się od obszarów określonych przez E. Rosell-Laclau i in. [49].

Strukturę należącą do układu heksagonalnego, zbliżoną do struktury fazy ρ_2 [49] zaobserwowano także w pracy A. Sato i in. [40], jednak zajmowała obszar wewnątrz opisanej przez E. Rosell-Laclau [48] fazy ϕ należącej do układu jednoskośnego i lekko przesunięty w kierunku Al wobec fazy ϕ z pracy D. N. Comptona [50].

D. W. Deng i in. [42] stwierdzili obecność fazy $\text{Al}_4(\text{Ni},\text{Cr})$ o składzie chemicznym $\text{Al}_{81,3}\text{Ni}_{6,9}\text{Cr}_{11,8}$ i strukturze należącej do układu rombowego o tym samym typie struktury co faza λ [49]. Obszar występowania tej fazy znajdował się w pobliżu obszaru fazy λ z [48] i około 3% oddalony od tejże fazy z [50].

B. Grushko i in. [51] opracowali kompletny diagram fazowy w temperaturze 1000°C oraz częściowy (od 60 do 90% Al) w temperaturze 900°C. Zaobserwowano dwie trójskładnikowe fazy międzymetaliczne, których struktury zostały dokładnie określone za pomocą dyfrakcji elektronowej. Faza ζ o strukturze należącej do układu heksagonalnego ($P6_3/m$; $a \approx 1,77$ nm, $c \approx 1,24$ nm) została zaobserwowana w szerokim zakresie składu chemicznego pomiędzy około $\text{Al}_{79}\text{Ni}_3\text{Cr}_{18}$ i $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$. Jej struktura odpowiadała opisowi fazy κ z pracy [41] oraz ρ_2 z pracy [49]. Taka struktura została zaobserwowana również w stopie Al-Cu-Cr w porównywalnym zakresie składu chemicznego [52]. Druga trójskładnikowa faza oznaczona jako ε została stwierdzona w temperaturze 1000°C w niewielkim obszarze składu chemicznego około $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21,5}$. Dyfrakcja elektronowa ujawniła strukturę należącą do układu rombowego (Cmcm ; $a \approx 1,26$ nm, $b \approx 3,48$ nm, $c \approx 2,02$ nm). Wcześniej taką samą strukturę obserwowano w dwuskładnikowych fazach $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ [34] oraz Al_4Cr [40], jednak późniejsze badania dowiodły, iż taka struktura nie występuje w układzie równowagowym Al-Cr [36].

F. Weitzer i in. [53] zaproponowali częściowy (od 50 do 100% Al) diagram fazowy w temperaturze 700°C, w którym stwierdzono występowanie trzech trójskładnikowych faz międzymetalicznych. Faza oznaczona jako τ_1 zajmowała obszar składu chemicznego podobny do obszaru fazy ζ z pracy [51], również jej struktura należąca do układu heksagonalnego nawiązywała do fazy ζ . Oprócz niej odkryto występowanie innych dwóch faz, τ_2 i τ_3 o składach chemicznych $\text{Al}_{77,5}\text{Cr}_{12,5}\text{Ni}_{10}$ i $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_5$, ale ich struktury nie zostały określone.

Tablica 6.

Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Ni-Cr o zawartości powyżej 50% Al [42, 49, 53].

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci			
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ (°)
ϕ	P2 ₁ lub P2 ₁ /m	1,34	1,26	1,26	$\beta = 100^\circ$
λ	Immm	1,26	1,26	3,08	–
ρ_1	R $\bar{3}$ lub R3	1,77	-	8,04	$\alpha = 36^\circ$
ρ_2, τ_1	P6 ₃	1,77	-	1,24	–
ρ_3	P6 ₃	3,07	-	1,24	–
Al ₄ (Cr, Ni)	Immm	1,25	1,26	3,07	–

3.2.2. Układ Al-Pd-Cr

Układ Al-Pd-Cr należy do grupy układów fazowych Al z pierwiastkami przejściowymi zawierających złożone fazy międzymetaliczne. Opublikowano kilka prac na temat poszczególnych faz (tablica 7), ale sam diagram fazowy dotychczas nie był systematycznie badany. Trójskładnikowa faza o strukturze należącej do układu rombowego, nazwana fazą O (Pmmn, $a = 1,25$, $b = 3,28$, $c = 2,38$ nm) i składzie chemicznym Al₇₇Pd₉Cr₁₄ została stwierdzona przez W. Suna i in. [54]. Inna faza należąca do układu rombowego (Pnma, $a = 1,48$ nm, $b = 1,26$ nm, $c = 1,27$ nm) została zidentyfikowana przez Y. Matsuo [55] w stopie Al₇₅Pd₁₀Cr₁₅ i oznaczona jako Al₇₅(Cr,Pd)₂₅. Struktury fazy O [54] i fazy Al₇₅(Cr,Pd)₂₅ [55] są ze sobą wzajemnie powiązane jak również są blisko powiązane ze strukturą wysokotemperaturowej fazy Al₃Mn, która może rozpuścić znaczną ilość Pd [56] oraz strukturą dekalgonalnego kwazikryształu Al-Pd-Mn.

Tablica 7.

Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Pd-Cr o zawartości powyżej 50% Al [54, 55].

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci		
		a (nm)	b (nm)	c (nm)
O (Al ₇₇ Pd ₉ Cr ₁₄)	Pmmn	1,25	3,28	2,38
Al ₇₅ (Cr,Pd) ₂₅	Pnma	1,48	1,26	1,27

4. Teza i cele pracy

Z dotychczasowych publikacji poświęconych stopom Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr wynika, iż brak jest układów równowag fazowych dla zawartości powyżej 50 at.% Al, które pozwoliłyby na określenie występujących w nich stabilnych faz międzymetalicznych. Dane literaturowe na temat występujących w tych stopach faz wykazują duże rozbieżności.

Na podstawie danych literaturowych jak i przeprowadzonych wstępnych badań wysunięto następującą tezę:

W stopach Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr o zawartości Al powyżej 50% tworzą się fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze i właściwościach fizycznych zbliżonych do faz kwazikrystalicznych.

Do sprawdzenia powyższej tezy przyjęto następujące cele:

1. Określenie równowag fazowych w trójskładnikowym układzie Al-Ni-Cr w temperaturach 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1025°C i 1150°C przy zawartości powyżej 50 at.% Al.
2. Określenie równowag fazowych w trójskładnikowym układzie Al-Pd-Cr w temperaturach 680°C, 780°C, 900°C, 930°C, 970°C, 990°C i 1020°C przy zawartości powyżej 50 at.% Al.
3. Charakterystyka otrzymanych równowagowych faz międzymetalicznych.
4. Konstrukcja diagramów fazowych dla układów Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr.

5. Materiał badań

Do otrzymania próbek użyto materiałów o wysokiej czystości, a mianowicie: Al – 99,999%, Ni – 99,99%, Pd – 99,95%, Cr – 99,99%. Materiały te pochodzą od firm Kurt J. Lesker Company, Material – Technologie & Kristall BmbH oraz ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH.

Tablica 8.
Parametry obróbki cieplnej

Układ	Ilość próbek	Temperatura [°C]	Maksymalny czas wygrzewania
Al-Ni-Cr	29	700	1703 h (71 dni)
	33	800	1320 h (55 dni)
	18	900	242 h (10 dni)
	19	1000	686 h (28 dni)
	4	1025	403h (17 dni)
	6	1150	49 h
Al-Pd-Cr	16	680	901 h (38 dni)
	22	780	405 h (17 dni)
	23	900	262 h (11 dni)
	18	930	115 h (5 dni)
	22	970	91 h (4 dni)
	19	990	66 h (3 dni)
	8	1020	41 h

W oparciu o dane literaturowe oraz na podstawie dokonanej analizy układów fazowych ustalono składy wyjściowe dla poszczególnych próbek. Przygotowano 36 próbek o różnych składach wybranych z układu Al-Ni-Cr oraz 34 próbki wybrane z układu Al-Pd-Cr. Próbki o masach od 2 do 10g uzyskano metodą lewitacji oraz metodą tradycyjnego wytopu. Następnie otrzymane wlewki zostały podzielone na drobniejsze kawałki, które poddane zostały obróbce cieplnej. Wygrzewanie odbywało się w piecach indukcyjnych w atmosferze argonu lub w wysokiej próżni. Próbki z układu Al-Ni-Cr wygrzewano temperaturach 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1025°C i 1150°C w czasie od 49 do 1703 godzin, próbki z układu Al-Pd-Cr wygrzewano w temperaturach 680°C, 780°C, 900°C, 930°C, 970°C, 990°C i 1020°C w czasie od 20 do 901 godzin (tablica 8). Próbki wymagające długotrwałego wygrzewania, tj. powyżej 500 godzin, umieszczono w kwarcowych ampułkach wypełnionych próżnią. Po zakończeniu wygrzewania próbki hartowano w wodzie. Próbki przygotowane do badań metalograficznych zatopiono w durakrylu lub w bakelicie. Tak opracione próbki poddano następnie obróbce

mechanicznej, tj. szlifowaniu na polerce mechanicznej z użyciem papierów ściernych o gradacji 800, 1200, 2400 i 4000 oraz wypolerowaniu na tarczy pokrytej filcem i zwilżanej wodą z dodatkiem zawiesiny Al_2O_3 . Próbki nie były trawione chemicznie. Po dokonanej identyfikacji faz, materiał badań otrzymywano w formie próbek jednofazowych.

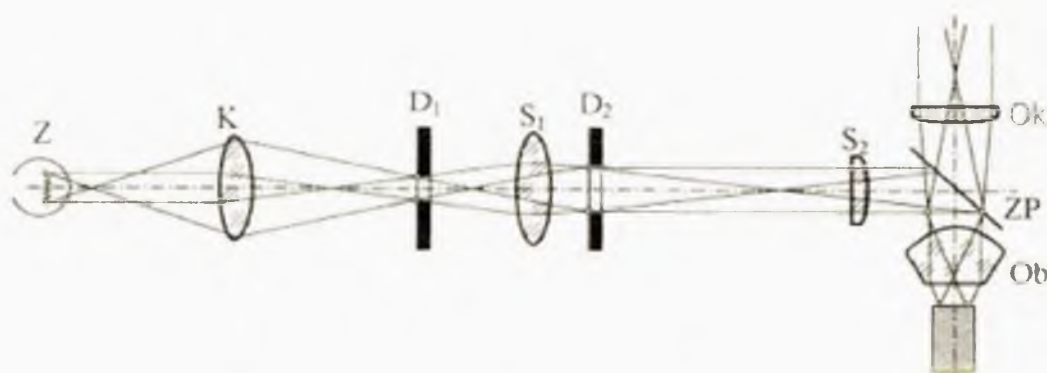
6. Metodyka badań stosowana w pracy

6.1. Badania metalograficzne

Badania metalograficzne przeprowadza się w celu poznania struktury oraz składu fazowego metali i stopów, a także wykrycia ewentualnych wad materiałowych, powstałych w czasie różnego rodzaju procesów metalurgicznych, obróbki cieplnej, plastycznej czy spawania [57]. Badania mikroskopowe przeprowadza się na mikroskopie metalograficznym dającym powiększenie do ok. 2000 razy.

Metale są nieprzezroczyste dla promieni świetlnych, dlatego zachodzi konieczność zarówno oświetlenia jak i obserwacji powierzchni badanej od strony obiektywu. Obserwacja powierzchni metalicznych w mikroskopie metalograficznym jest możliwa, gdyż obiektyw spełnia równocześnie rolę kondensora. Najczęściej stosowany w mikroskopach metalograficznych układ oświetleniowy, umożliwiający oświetlenie badanej powierzchni jest zgodny z zasadą Köhlera (rys. 10).

Obserwacje mikroskopowe wypolerowanych próbek w świetle odbitym nie pozwalają odróżnić wielu elementów struktury. Widoczne są tylko wady przygotowania zglądów i te elementy struktury, które wyróżniają się z tła głównie zabarwieniem lub różną zdolnością odbijania światła. Składniki fazy mogą być obserwowane w mikroskopie tylko wtedy, gdy padające światło wskutek oddziaływania z powierzchnią metalu doznaje pewnych zmian falowych. Oko ludzkie może zaobserwować jedynie różnice w jasności i kolorze. Zgodnie z falową teorią światła, różnica w jasności związana jest ze zmianą amplitudy, różnica w kolorze natomiast związana jest głównie z absorpcją przez obiekt określonych długości fal świetlnych. Zmiany fazy i stopnia spolaryzowania nie można zaobserwować bezpośrednio.

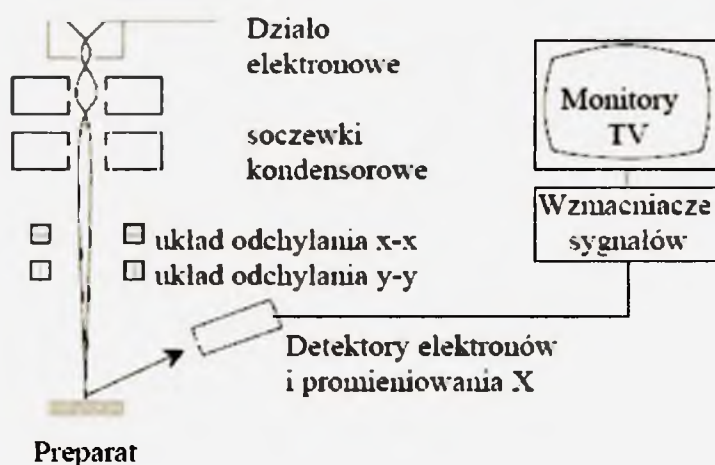


Rys. 10. Budowa mikroskopu metalograficznego zgodna z zasadą Köhlera [57]: Z – źródło światła, K – kolektor, D₁ i D₂ – przysłona aperturowa i polowa, S₁ i S₂ – soczewki pomocnicze, Ob – obiektyw, Ok – okular, ZP – zwierciadło półprzezroczyste.

Próbki stopów Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr przeznaczone do badań metalograficznych bezpośrednio po wygrzaniu zostały inkludowane w bakelicie w temperaturze 180°C przy sile nacisku 10 kN przy pomocy inkludownicy firmy Fa Buehler LTD. W jednym krążku z bakelitu o średnicy 2 cm znajdowało się od 4 do 8 próbek. Tak przygotowane próbki zostały poddane szlifowaniu na polerkach mechanicznych Struers w Centrum Badań w Juelich (Niemcy) oraz Metkon Forcipol 1V w Instytucie Nauki o Materiałach w Katowicach. Szlifowanie odbywało się na papierach ściernych o ziarnistości 800, 1200, 2400 i 4000. Polerowanie zostało przeprowadzone na polerkach Struers oraz Metapolan. Powierzchnia tarczy pokryta była filcem, który był zwilżany wodną zawiesiną tlenku glinu. Po wypolerowaniu próbki zostały przemyte najpierw wodą destylowaną w celu usunięcia resztek tlenku glinu a następnie alkoholem etylowym w celu usunięcia wody z ich powierzchni. Suszenie próbek odbywało się w próżni przez około 2-3 godziny. Tak przygotowane próbki badano na mikroskopach optycznych firm Nikon, Leica oraz Union w celu określenia jakości zglądu i wstępnej analizie ilościowej faz. Próbki te zostały następnie wykorzystane w skaningowej mikroskopii elektronowej oraz w analizie składu chemicznego przy pomocy spektrometru z dyspersją energii EDS. Jednofazowe próbki zostały wykorzystane do identyfikacji faz metodą rentgenowskiej analizy fazowej i dyfrakcji elektronowej a także do pomiaru mikrotwardości Vickersa.

6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikroskop skaningowy wykorzystuje zogniskowaną wiązkę wysokoenergetycznych elektronów do wygenerowania różnorodnych sygnałów z powierzchni próbki. Sygnały, które pochodzą z wzajemnych oddziaływań wiązki elektronów z próbką dostarczają informacji na temat morfologii próbki, składu chemicznego, struktury krystalicznej oraz rozmieszczenia pierwiastków bądź faz wchodzących w skład materiału próbki [58-61]. Badaną próbką może być zwykły zgład metalograficzny. Używając konwencjonalnych metod SEM (powiększenie od 20 do 30000 razy, rozdzielczość przestrzenna od 50 do 100nm) można badać obszary próbki o wielkości od 1 cm do 5 μm . Za pomocą SEM można również przeprowadzić analizę składu chemicznego punktowych obszarów, co jest szczególnie przydatne w analizie składu chemicznego faz (metody EDX) oraz przy określaniu struktury krystalicznej i orientacji kryształów (metoda EBSD). Uproszczony schemat działania mikroskopu skaningowego pokazany jest na rys. 11.



Rys. 11. Uproszczony schemat działania mikroskopu skaningowego [62]

Przyspieszone elektrony niosą ze sobą znaczącą ilość energii kinetycznej, która jest rozpraszana na rozmaite sygnały produkowane poprzez oddziaływanie wiązki elektronów z próbką [59]. Sygnały te zawierają elektrony wtórne (*secondary electrons, SE*), elektrony wstecznie rozproszone (*backscattered electrons, BSE*), elektrony ugięte wstecznie rozproszone (*diffracted backscattered electrons, EBSD*), charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, światło widzialne (*cathodoluminescence, CL*) oraz ciepło. Elektrony wtórne i elektrony wstecznie rozproszone są powszechnie używane do wykonywania obrazów próbek, przy czym elektrony wtórne mają największą wartość przy odzwierciedlaniu morfologii i

topografii powierzchni próbek, natomiast elektrony wstecznie rozproszone są niezastąpione gdy chcemy określić kontrast pomiędzy fazami w wielofazowych próbkach. Elektrony ugięte wstecznie rozproszone używane są do określania struktur i orientacji kryształów.

Najcenniejszym efektem oddziaływania wiązki elektronów z próbką jest emisja promieniowania charakterystycznego pierwiastków. Analiza widmowa promieniowania umożliwia ocenę ilości, rodzaju i rozkładu pierwiastków na skanowanej powierzchni próbki. W efekcie można otrzymać obraz rozkładu pierwiastków na skanowanej powierzchni materiału. Z tego powodu, mikroskop skaningowy, posiadający system detekcji promieniowania charakterystycznego pierwiastków nazywa się mikroanalizatorem rentgenowskim [62].

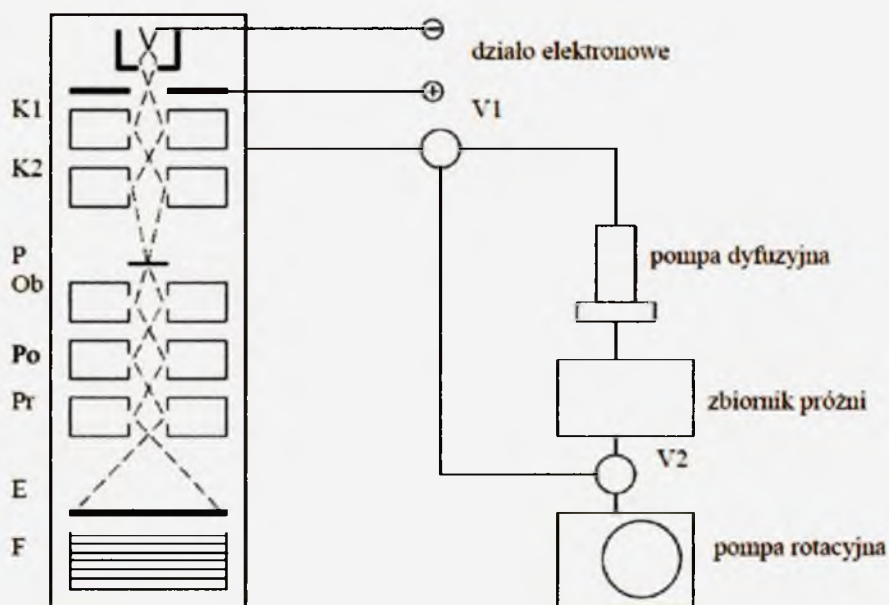
Do identyfikacji oraz analizy składu chemicznego faz wykorzystałem skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM-840A oraz JEOL JSM-6490, oba wyposażone w spektroskop z dyspersją energii EDS. Próbki były badane przy napięciu przyspieszającym 25 kV. Obrazy próbek były otrzymywane w elektronach wstecznie rozproszonych (BSE).

6.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Metoda tworzenia powiększonego obrazu przedmiotu w transmisyjnym mikroskopie elektronowym i prześwietleniowym mikroskopie optycznym oparta jest na podobnych zasadach. W typowym mikroskopie optycznym światło żarówki zostaje skupione przez soczewkę kondensora (lub lustro wklęsłe) i przechodzi przez częściowo przezroczysty preparat. Obraz preparatu jest następnie powiększany przez soczewki obiektywu i okularu a następnie odtwarzany bezpośrednio na siatkówce ludzkiego oka. Podobnie tworzony jest obraz w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, aczkolwiek rodzaj użytego promieniowania, rodzaj soczewek oraz warunki odtworzenia obrazu próbki różnią się dość istotnie. W transmisyjnym mikroskopie elektronowym źródłem fali jest działło elektronowe wytwarzające wiązkę elektronów o długości fali 0,004 nm [63]. Rolę soczewek kondensora pełnią tu cewki wytwarzające pole magnetyczne, które zmienia bieg wiązki elektronów. Obraz w transmisyjnym mikroskopie elektronowym tworzony jest na ekranie fluorescencyjnym (rys. 12).

Transmisyjny mikroskop elektronowy pozwala na otrzymanie wielu różnych obrazów [64]. Poza soczewką obiektywu w płaszczyźnie ogniskowej tworzy się obraz dyfrakcyjny, natomiast w płaszczyźnie obrazowej – obraz mikroskopowy. Zmiana ogniskowej soczewki

pośredniej (poprzez zmianę natężenia prądu w soczewce elektromagnetycznej) pozwala na dalsze przekazywanie jednego z tych dwóch obrazów. Mikroskop pracujący w trybie dyfrakcji nie wymaga cewek obiektywu i okularu – obraz tworzą elektrony w wyniku zjawiska dyfrakcji na sieci krystalicznej próbki.



Rys. 12. Uproszczony schemat blokowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego [63]:

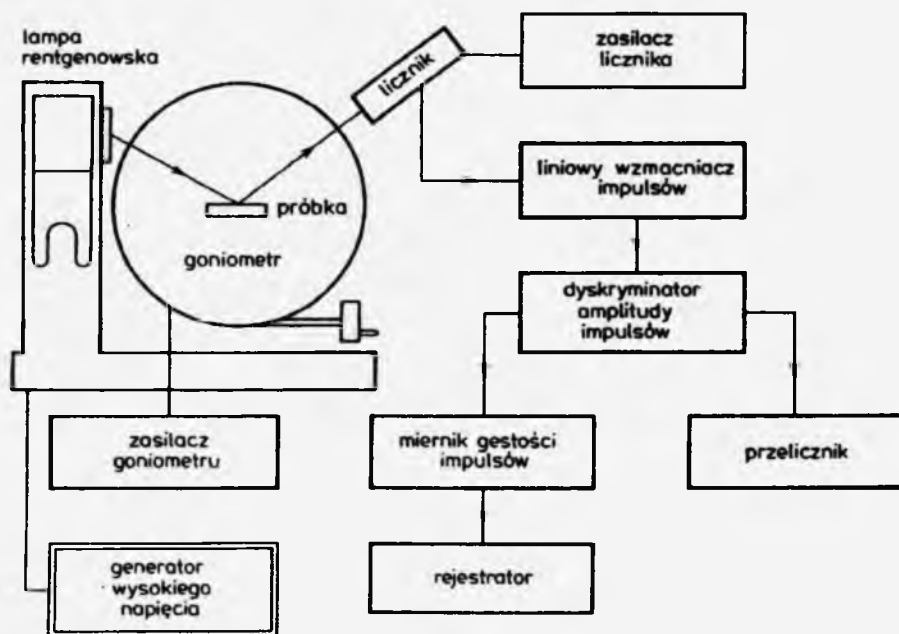
K1, K2 – soczewki kondensora, P – badany preparat, Ob – obiektyw, Po – soczewka pośrednia, Pr – soczewka projekcyjna, E – ekran pokryty luminoforem, F – kaseta z kliszami fotograficznymi, V – zawory próżniowe.

Mikroskopia elektronowa w trybie dyfrakcji została użyta w mojej pracy w celu określenia parametrów sieci krystalicznej wyselekcjonowanych próbek jednofazowych. Próbkę została najpierw rozdrobniona w moździerzu agatowym przy czym proszek był zanurzony w czystym alkoholu etylowym. Następnie otrzymany proszek został naniesiony na miedziane siateczki z otworami pokrytymi folią węglową. Badania wykonano na mikroskopie Philips CM200 przy napięciu przyspieszającym 25kV. Strukturę faz określano na podstawie selektywnej dyfrakcji elektronów na sieci krystalicznej próbki. Metoda ta pozwala na identyfikację badanej fazy, warunkiem jest jednak odpowiednio mała grubość próbki. Analizę elektronogramów prowadzono wykorzystując program CaRIne Crystallography.

6.4. Rentgenowska analiza proszkowa (XRD)

Początki analizy fazowej materiałów polikrystalicznych oparta na dyfrakcji promieni rentgenowskich nawiązują do prac A. W. Hull'a z 1919 roku. Rentgenowska analiza proszkowa (*X-Ray Powder Analysis, XRD*) stała się powszechnie stosowaną techniką zarówno w laboratoriach naukowych, jak i w przemyśle. Metoda ta pozwala stwierdzić, jakie fazy krystaliczne występują w materiale, a zarazem określić, w jakim związku krystalicznym występują. Uzyskuje się również informacje, czy pierwiastki wykryte w analizie chemicznej tworzą związki, mieszaniny czy roztwory stałe [65].

Rentgenowską analizę fazową wykonywana jest na zautomatyzowanych dyfraktometrach (rys. 13).



Rys. 13. Schemat blokowy dyfraktometru polikrystalicznego [65]

Wychodząca z lampy wiązka promieni rentgenowskich zostaje odpowiednio uformowana w goniometrze przez zestaw szczelin, pada na próbkę, a powstały refleks dyfrakcyjny zostaje odprowadzony przez układ szczelin do licznika. Refleksy dyfrakcyjne powstają nawet wtedy, gdy wielkość krystalitów jest rzędu kilkunastu elementarnych komórek. Możliwa jest zatem identyfikacja substancji o submikroskopowej wielkości ziarn. Znając długość fali promieniowania rentgenowskiego

oraz kąt odbłyску θ możemy z równania Bragga $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ obliczyć wartość odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} .

Wystąpienie charakterystycznych dla danej fazy linii dyfrakcyjnych pozwala stwierdzić, że znajduje się ona w badanym materiale. Natomiast ich brak nie upoważnia do twierdzenia, że faza jest nieobecna. Zawartość jej może bowiem leżeć poniżej rentgenograficznej granicy wykrywalności, tj. poniżej najmniejszej procentowej zawartości substancji, przy której nie rejestruje się już jej obrazu dyfrakcyjnego.

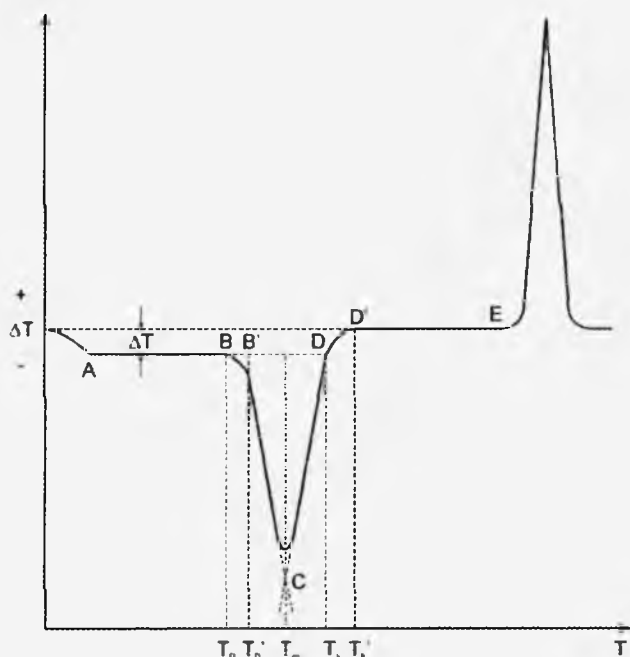
Do badań metodami rentgenowskimi wykorzystano wyselekcjonowane jednofazowe próbki w postaci proszku naniesionego na folie polimerowe. Do analizy fazowej wykorzystano dyfraktometry Stoe STADI-P z kamerą rotacyjną oraz Philips PW 1130/110 z kamerą Bragg-Brentano. Sproszkowane próbki zostały umieszczone pomiędzy dwoma foliami polietylenowymi (dyfraktometr Stoe) lub naniesione na płytkę z materiału amorficznego (dyfraktometr Philips). Przy identyfikacji faz korzystano z bazy danych ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

6.5. Termiczna analiza różnicowa DTA

Termiczna analiza różnicowa (DTA) jest metodą polegającą na rejestracji różnicy temperatur pomiędzy substancją badaną i substancją wzorcową względem czasu lub temperatury, jako dwu próbek znajdujących się w identycznych warunkach w środowisku ogrzewanym lub chłodzonym w sposób kontrolowany. Rezultatem pomiaru jest krzywa analizy termicznej (krzywa DTA). W momencie reakcji lub przemiany fazowej linia zmienia kształt (odcinek BCD, rys. 14). Efekt endotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej jest niższa od temperatury wzorcowej, zaś refleks endotermiczny pojawia się wtedy, gdy temperatura próbki badanej wzrasta powyżej temperatury wzorca.

Charakterystycznymi elementami efektu Endo- lub egzotermicznego są (rys. 14):

- temperatura początkowa T_0 ;
- temperatura punktu ekstremalnego T_m ;
- amplituda efektu w punkcie ekstremalnym ΔT_m ;
- powierzchnia refleksu S .



Rys. 14. Krzywa DTA i jej parametry.

Do badań metodą DTA użyto litych próbek o masach 20 – 60 mg. Próbkę umieszczono w korundowych tyglach i poddano wygrzewaniu w temperaturach do 1300°C w atmosferze helu lub argonu. Prędkość nagrzewania oraz chłodzenia zawierała się w granicach od 5 do 50 K/min. Dzięki tej metodzie określone zostały temperatury topnienia faz oraz temperatury przejść fazowych. Analizę termiczną wykonano na urządzeniu firmy Setaram a pomiary przeprowadzono wykorzystując program SetSoft.

6.6. Pomiar mikrotwardości metodą Vickersa

Pomiar twardości metodą Vickersa polega na wciskaniu siłą obciążającą w badany materiał przez określony czas diamentowego ostrosłupa prawidłowego o podstawie kwadratowej i kącie między ścianami $\alpha=136^\circ$ [57]. Twardość określa się na podstawie, zmierzonych po obciążeniu, długości przekątnych d_1 i d_2 odcisku powstałego na badanej powierzchni. Wartość twardości Vickersa wylicza się ze wzoru:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (3)$$

gdzie: F – wartość obciążenia, S – pole powierzchni odcisku.

Pole powierzchni poboczniczy odcisku S oblicza się ze wzoru:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin \frac{\alpha}{2}} \quad (4)$$

gdzie: d – średnica arytmetyczna przekątnych d_1 i d_2 .

Po podstawieniu za $\alpha=136^\circ$ wzór (1) przyjmuje postać:

$$HV = 1,85437 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

Twardość Vickersa HV traktuje się jako wielkość bezwymiarową. Gdy obciążenie jest wyrażone w kG wartość liczbową HV można wyliczyć ze wzoru (5). Dla obciążenia wyrażonego w N wartość HV wylicza się ze wzoru:

$$HV = 0,102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (6)$$

Twardość Vickersa nadaje się do badania zarówno materiałów miękkich jak i twardych. Z uwagi na to, że odciski mogą być stosunkowo małe metoda ta nadaje się do pomiaru twardości elementów małych i cienkich warstw powierzchniowych. Dużą zaletą metody Vickersa jest to, że wynik pomiaru praktycznie nie zależy od wielkości obciążenia. Wadą tej metody jest duży koszt oraz skomplikowana konstrukcja twardościomierza, który wymaga bardziej fachowej obsługi. Wadą jest również dość znaczny wpływ chropowatości powierzchni na wynik pomiaru.

Pomiar mikrotwardości Vickersa zasadniczo nie różni się niczym od pomiaru makrotwardości Vickersa poza tym, że stosuje się mniejsze obciążenia i wymagane jest znacznie dokładniejsze wykonanie wgłębnika i bardzo staranne przygotowanie powierzchni materiału. Istotny wpływ na prawidłowość pomiaru ma także zgniot wywołany obróbką mechaniczną materiału. Warstwę zgniecioną można usunąć poprzez polerowanie elektrolityczne, wyżarzanie zgładów w próżni lub atmosferze gazów obojętnych lub poprzez głębokie trawienie chemiczne.

Metoda pomiaru mikrotwardości jest znormalizowana. Obciążenie wgłębnika zalecane przez PN-71/H-04361 może wynosić: 0,049; 0,098; 0,196; 0,49; 0,98; 1,96 i 4,9 N (5; 10; 20; 50; 100; 200 i 500 G). Mikrotwardość Vickersa dla obciążenia F wyrażonego w niutonach oblicza się ze wzoru:

$$\mu HV = 0,102 \times 1,854 \frac{F}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

gdzie: F – obciążenie w N, d = (d₁ + d₂)/2 – średnia arytmetyczna przekątnych odcisku w mm.

Dla obciążenia wyrażonego w gramach siły (G) i przekątnych wyrażonych w μm, wartość μHV wylicza się ze wzoru:

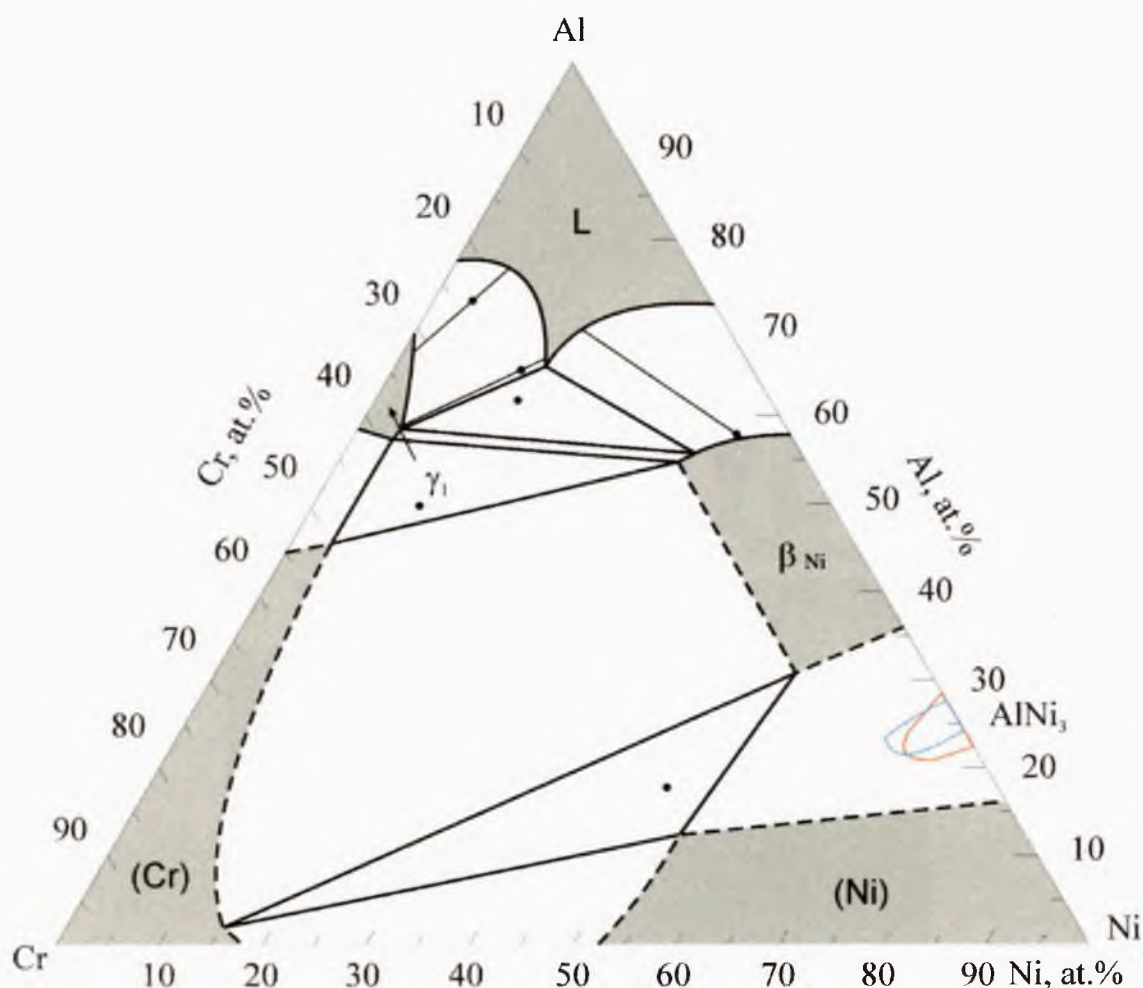
$$\mu HV = 1854,4 \times \frac{F}{d^2} \quad (8)$$

7. Wyniki badań

7.1. Fazy w układzie Al-Ni-Cr

7.1.1. Dwuskładnikowa faza γ_1 i równowagi fazowe w temperaturze 1150°C

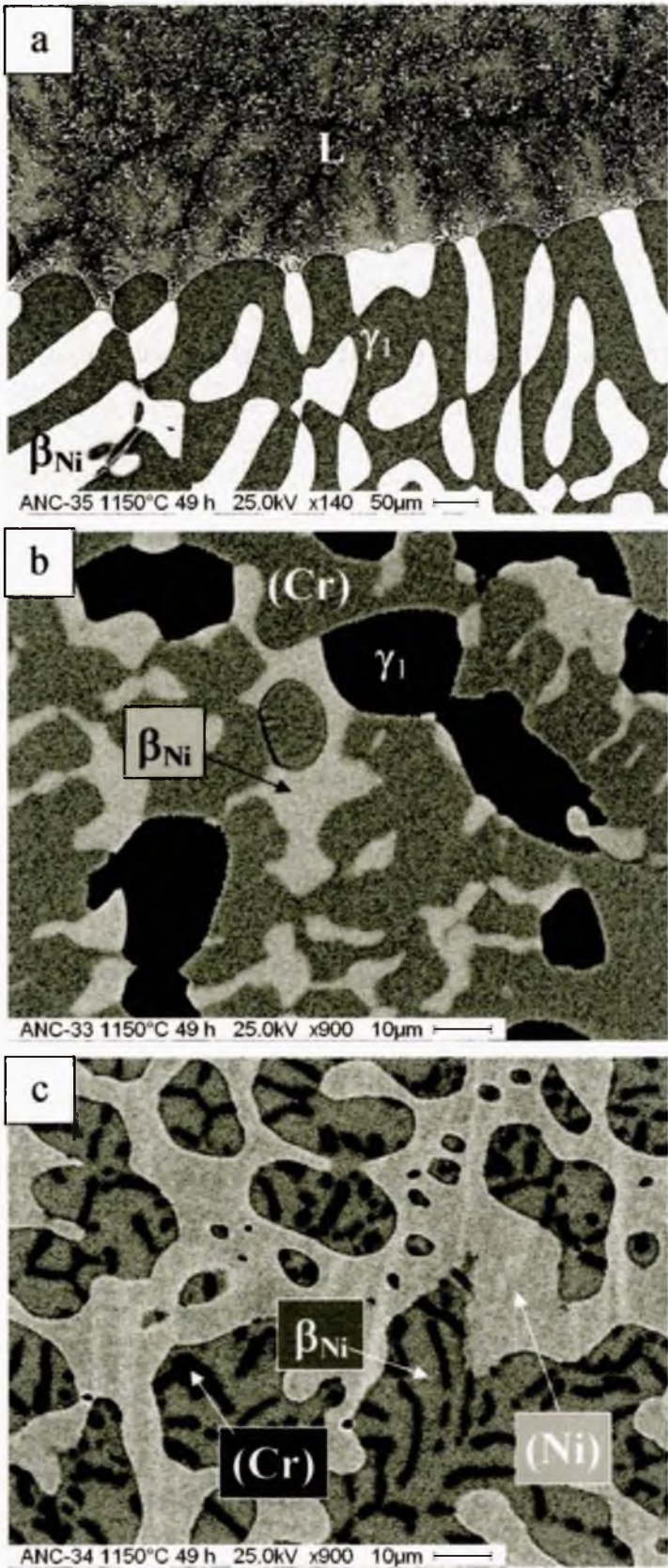
Pierwszy zestaw próbek stopu Al-Ni-Cr badano po wyżarzaniu w temperaturze 1150°C, a więc powyżej temperatury topnienia dwuskładnikowej fazy δ -Al₃Ni₂, która topi się niekongruentnie w temperaturze 1133°C [64]. Wyniki badań w tej temperaturze wykazały, iż w układzie Al-Ni-Cr występuje szeroki zakres fazy ciekłej L, która znajduje się w równowadze fazowej z fazą γ_1 rozciągniętą wzdłuż dwuskładnikowego diagramu Al-Cr, oraz fazą β_{Ni} bazującym na kongruentnej fazie AlNi (rys. 15, 16a). W trójfazowym stopie Al₅₀Ni₁₀Cr₄₀ faza γ_1 znajduje się w równowadze z roztworami stałymi (Cr) oraz β_{Ni} (rys. 16b). Przy niskiej zawartości Al stwierdzono równowagę fazową pomiędzy roztworami stałymi (Cr), (Ni) oraz β_{Ni} (rys. 16c). Obszar o składzie chemicznym pomiędzy β_{Ni} i (Ni) zawierający fazę γ' (AlNi₃) nie był badany, zakres występowania tej fazy (rys. 15) pokazano w oparciu o dane literaturowe [48, 67].



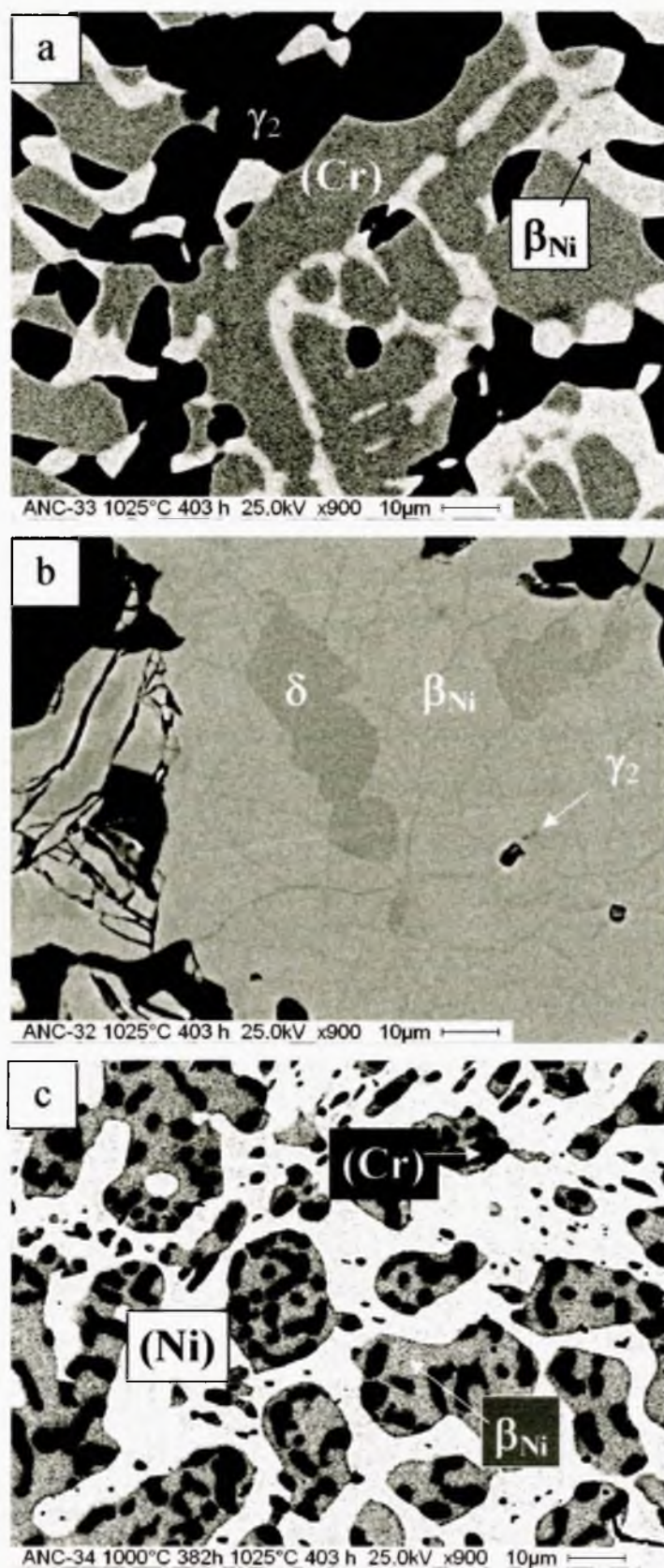
Rys.15. Cięcie izotermiczne Al-Ni-Cr w temperaturze 1150°C. Wyniki badań uzyskanych w niniejszej pracy zaznaczono czarnymi liniami. Czerwonymi liniami zaznaczono wyniki badań z pracy N. C. Oforki i C. W. Havortha [67], przerywanymi niebieskimi liniami zaznaczono wyniki badań A. Taylora i R. W. Floyda [48].

Zgodnie z badaniami B. Grushko i in. [35], obszar fazy γ dwuskładnikowego stopu Al-Cr zawiera fazę γ_1 o symetrii regularnej oraz niskotemperaturową fazę γ_2 o strukturze romboedrycznie zniekształconej (struktura mosiądzu γ). Temperatura 1150°C jest wyższa od temperatury przemiany fazowej $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ (temperatura tej przemiany maleje od temperatury 1140 do temperatury 1060°C wraz ze wzrostem zawartości Al [35]) w całym zakresie występowania fazy γ , stąd też cały zakres wypełnia faza γ_1 o symetrii układu regularnego.

Wyniki badań stopów Al-Ni-Cr wygrzewanych w 1100°C zostały przedstawione i opublikowane w pracy [51].



Rys. 16. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 1150°C:
a) $Al_{61,8}Ni_{13,4}Cr_{24,8}$, b) $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$, c) $Al_{18}Ni_{50}Cr_{32}$. Przez L oznaczono
wykryształowaną podczas chłodzenia fazę ciekłą.



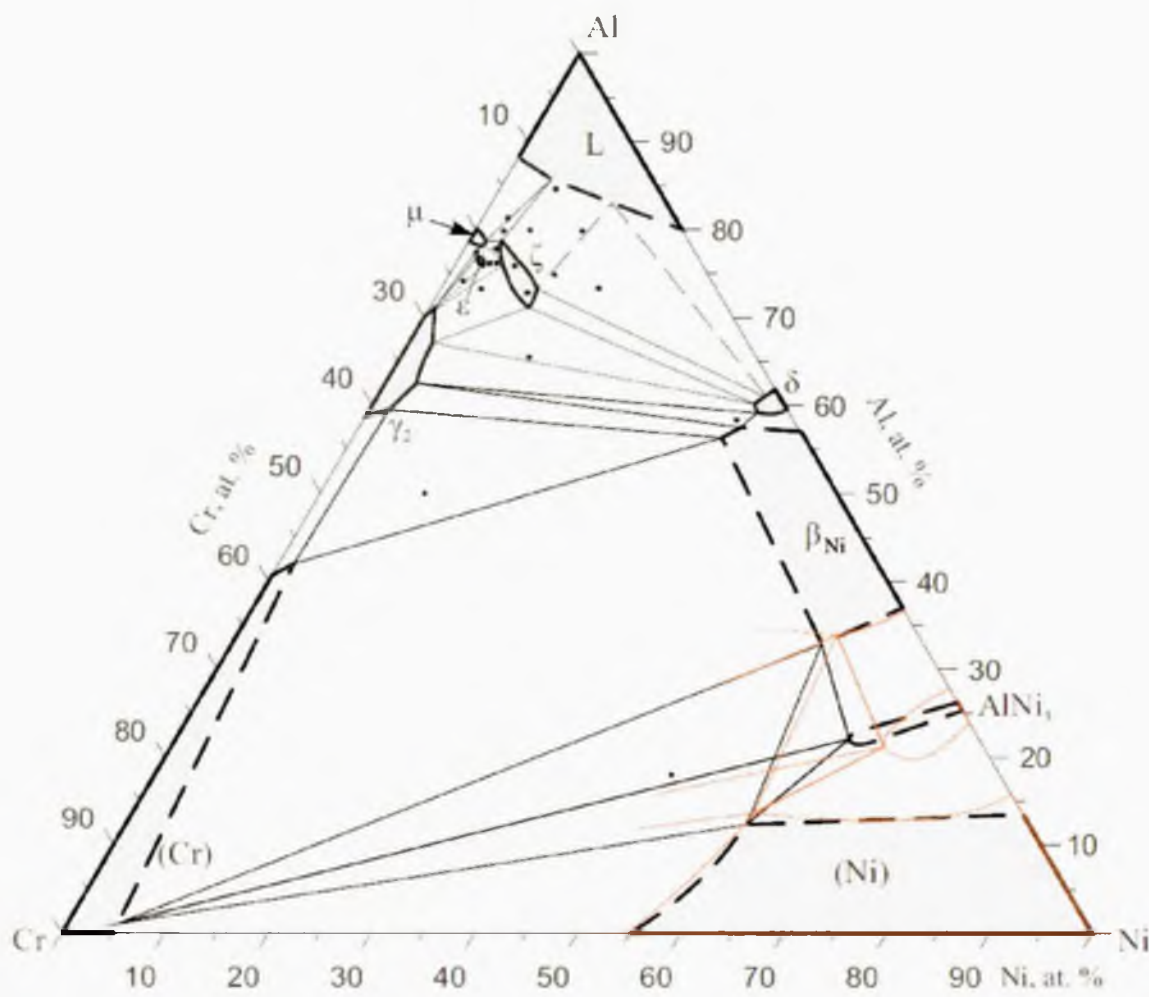
Rys.18. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 1025°C:

a) $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$, b) $Al_{58}Ni_{37}Cr_5$, c) $Al_{18}Ni_{50}Cr_{32}$.

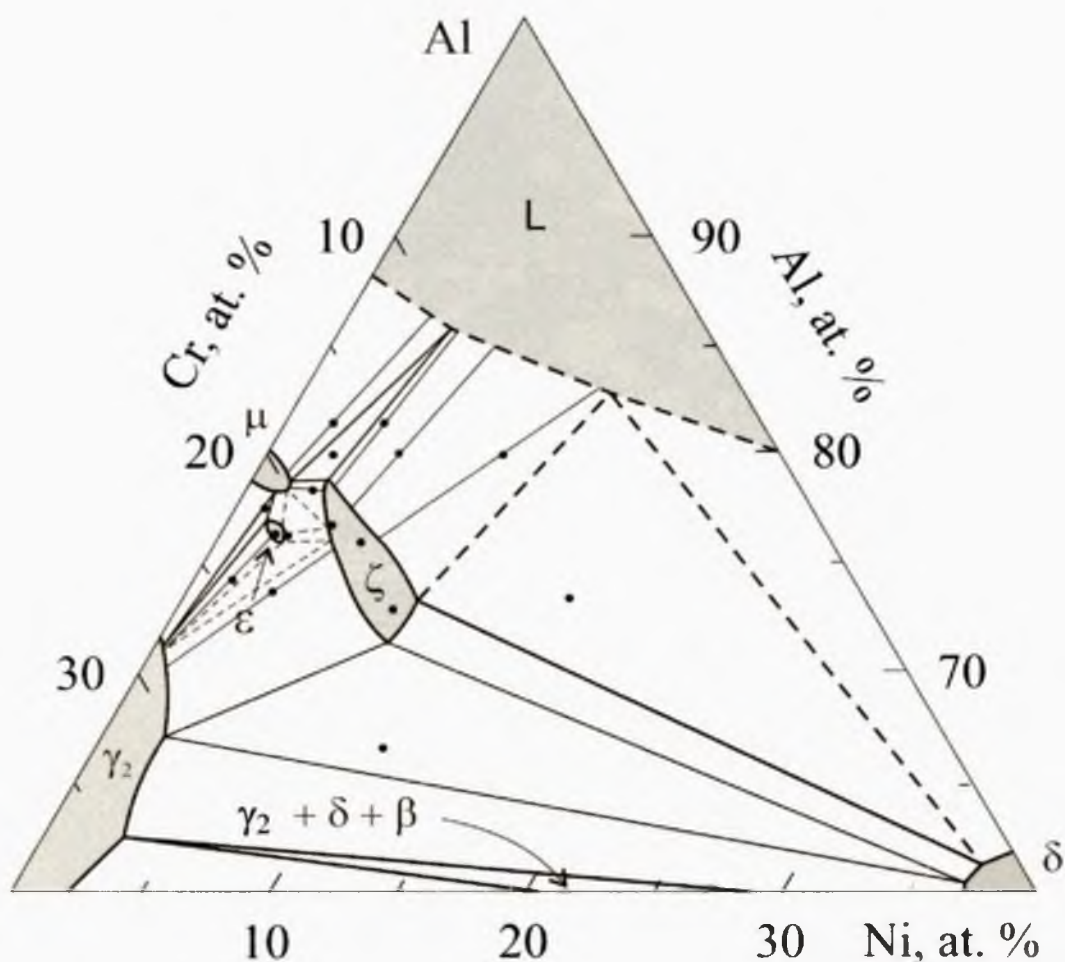
7.1.3. Trójskładnikowe fazy ζ oraz ε w temperaturze 1000°C

W temperaturze 1000°C, zgodnie z danymi literaturowymi, roztwór stały Ni w przestrzennie centrowanym Cr rozciąga się maksymalnie do 5 at.% Ni, zaś roztwór Cr w ściennie centrowanym Ni osiąga maksymalnie do 43 at.% Cr. Roztwór stały Al w Ni zawiera do 13 at.%. Obok faz β_{Ni} i AlNi_3 (γ') w temperaturze 1000°C w stopie Al-Ni występuje również faza δ . Faza δ zawiera się w dwuskładnikowym obszarze od $\text{Al}_{62,5}\text{Ni}_{37,5}$ do $\text{Al}_{59,5}\text{Ni}_{40,5}$, faza β_{Ni} występuje w zakresie od Al_{57}Ni do $\text{Al}_{37}\text{Ni}_{63}$, natomiast γ' usytuowana jest w zakresie od $\text{Al}_{26,5}\text{Ni}_{73,5}$ do $\text{Al}_{25,3}\text{Ni}_{74,7}$ [66]. Roztwór stały Al w przestrzennie centrowanym Cr rozciąga się do około 42 at.%. W temperaturze 1000°C obok niskotemperaturowej fazy γ_2 w Al-Cr występuje także faza μ o strukturze należącej do układu heksagonalnego [35]. Dwuskładnikowy obszar fazy μ rozciąga się w zakresie od $\text{Al}_{79,8}\text{Cr}_{20,2}$ do $\text{Al}_{78,9}\text{Cr}_{21,1}$, podczas gdy faza γ_2 występuje w szerokim zakresie od $\text{Al}_{70,8}\text{Cr}_{29,2}$ do $\text{Al}_{58,1}\text{Cr}_{41,9}$.

Geometria równowag między fazami γ_2 - β_{Ni} - δ i γ_2 - β_{Ni} -(Cr) (rys. 19) pozostała praktycznie taka sama jak w temperaturze 1025°C (rys.19). Faza μ , która krzepnie w temperaturze 1040°C rozpuszcza w sobie około 1 at.% Ni, γ_2 rozpuszcza około 3 at.% Ni, podczas gdy δ rozpuszcza do około 2,5 at.% Cr.



Rys. 19. Cięcie izotermiczne Al-Ni-Cr w temperaturze 1000°C Wyniki niniejszych badań przedstawiono za pomocą linii czarnych. Czerwonymi liniami zaznaczono wyniki badań A. Taylora i R. W. Floyda [48].

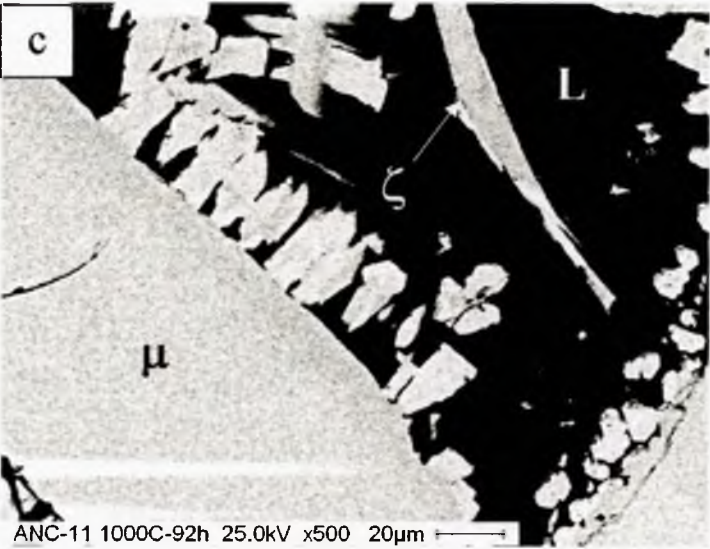
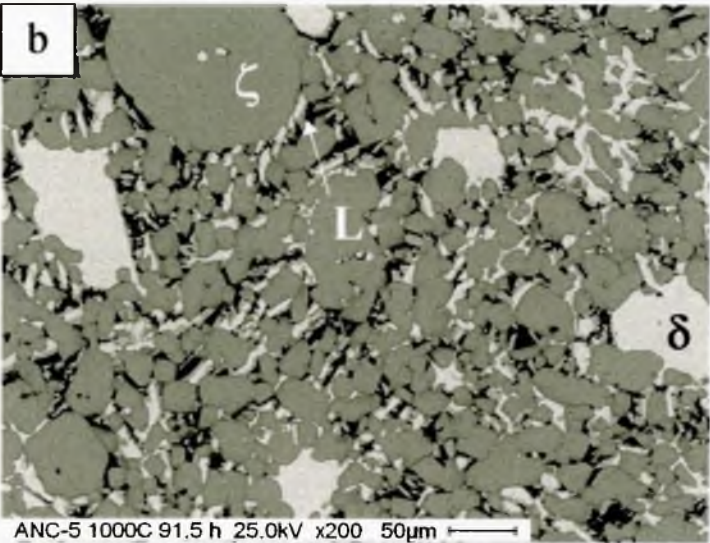
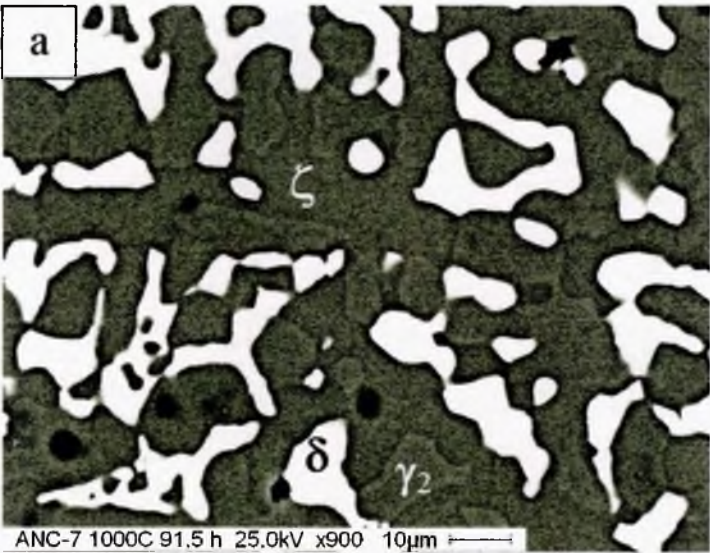


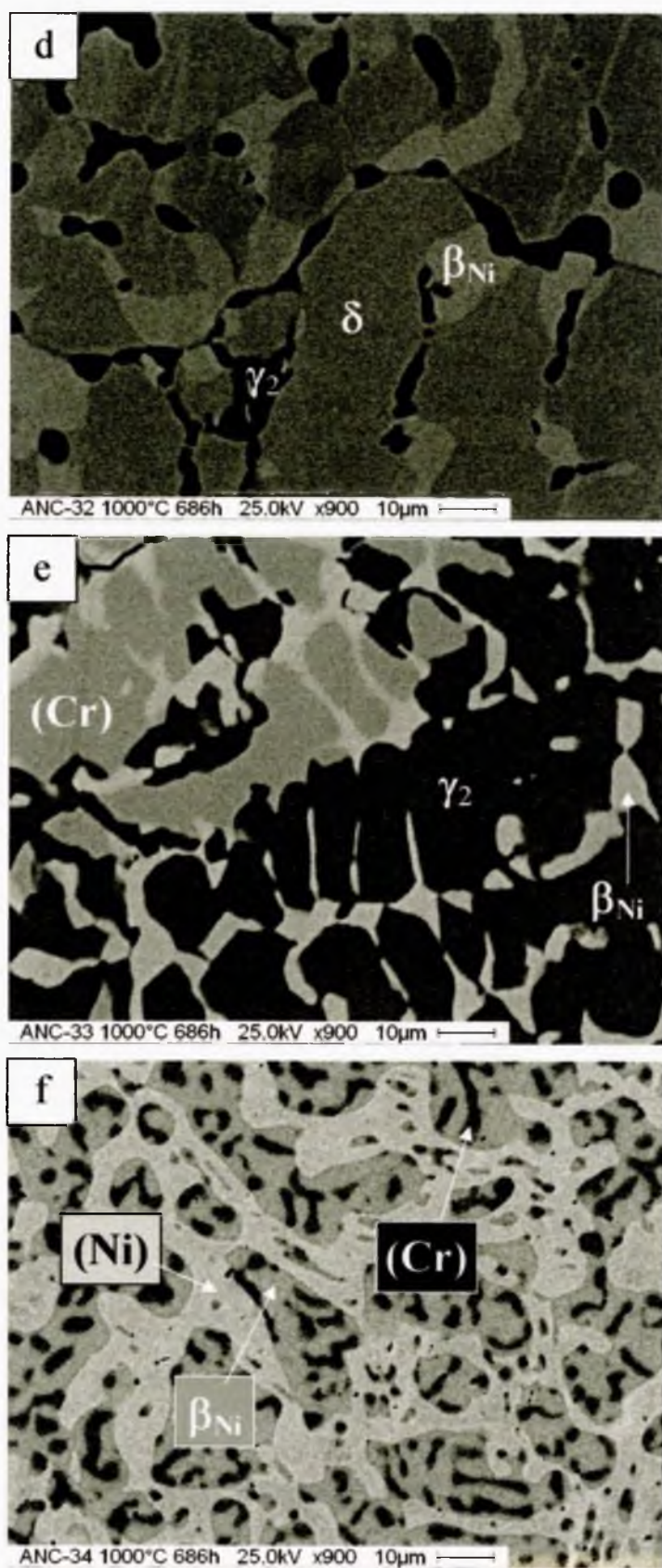
Rys.20. Częściowy diagram fazowy Al-Ni-Cr w temperaturze 1000°C z zakresu powyżej 60 at.% Al.

W temperaturze 1000°C stwierdzono obecność dwóch trójskładnikowych faz międzymetalicznych. Pierwsza z nich oznaczona jako ζ została określona w szerokim zakresie składu chemicznego pomiędzy $\text{Al}_{79}\text{Ni}_3\text{Cr}_{18}$ i $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$. Druga faza została odkryta w pobliżu dwuskładnikowego obszaru Al-Cr pomiędzy fazami γ_2 i μ . Faza ta oznaczona jako ϵ występuje w małym obszarze składu chemicznego około $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21,5}$. W niższych temperaturach (począwszy od temperatury 900°C) nie stwierdzono obecności tej fazy, jednak analiza DTA nie doprowadziła do określenia temperatury jej rozkładu.

Przeprowadzone kompleksowe badania wykazały występowanie równowag pomiędzy fazami ζ - μ -L, ζ - δ -L, ζ - γ_2 - δ oraz μ - ϵ - γ_2 (gdzie przez L oznaczono wykrystalizowaną podczas chłodzenia fazę ciekłą) (rys. 20, 21). Obszary równowag fazowych ζ - ϵ - μ i ζ - ϵ - γ_2 zostały określone jako najbardziej prawdopodobne (rys.20).

Wyniki badań stopów Al-Ni-Cr wygrzewanych w temperaturze 1000°C zostały przedstawione i opublikowane w pracy [51].



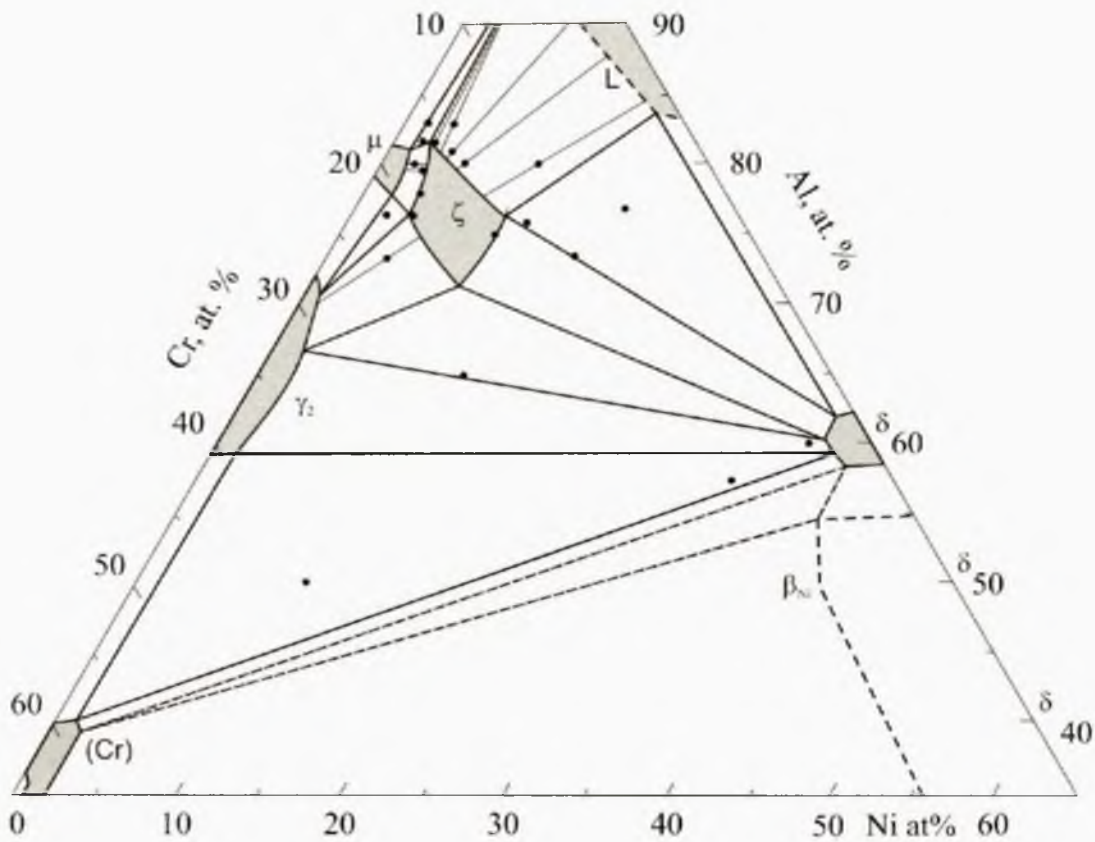


Rys. 21. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 1000°C:

a) $Al_{65}Ni_{12,5}Cr_{22,5}$, b) $Al_{75}Ni_{15}Cr_{10}$, c) $Al_{81,5}Ni_{2}Cr_{16,5}$, d) $Al_{58}Ni_{37}Cr_5$, e) $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$, f) $Al_{18}Ni_{50}Cr_{32}$.

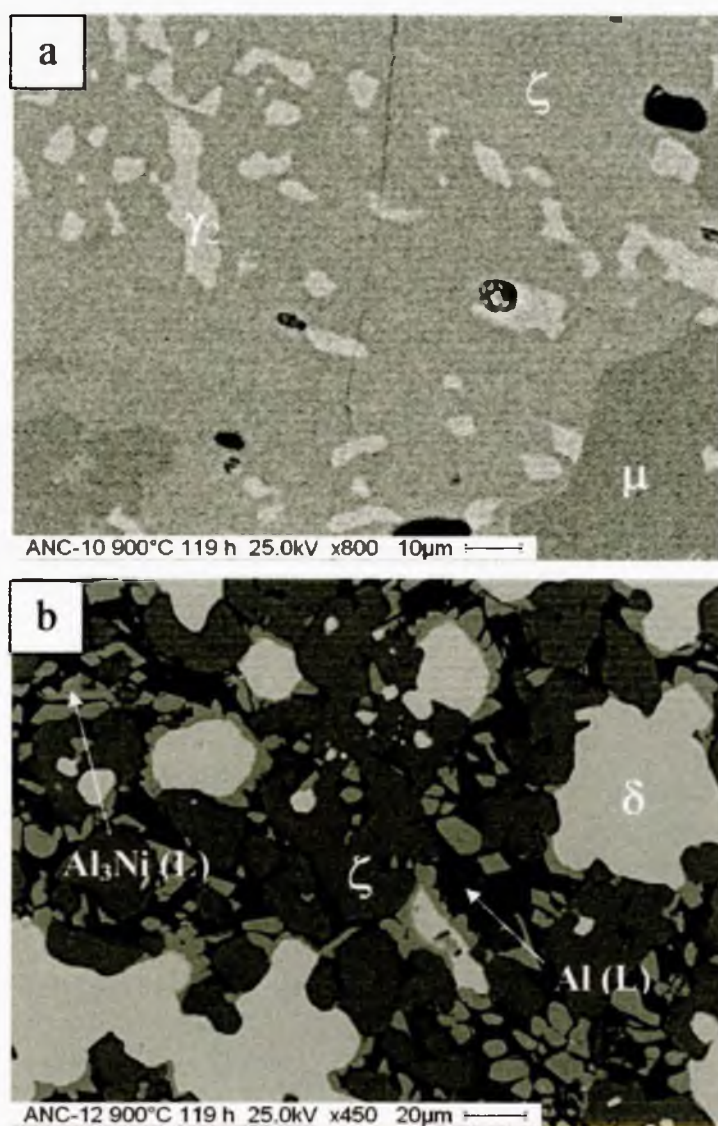
7.1.4. Faza ζ w temperaturze 900°C

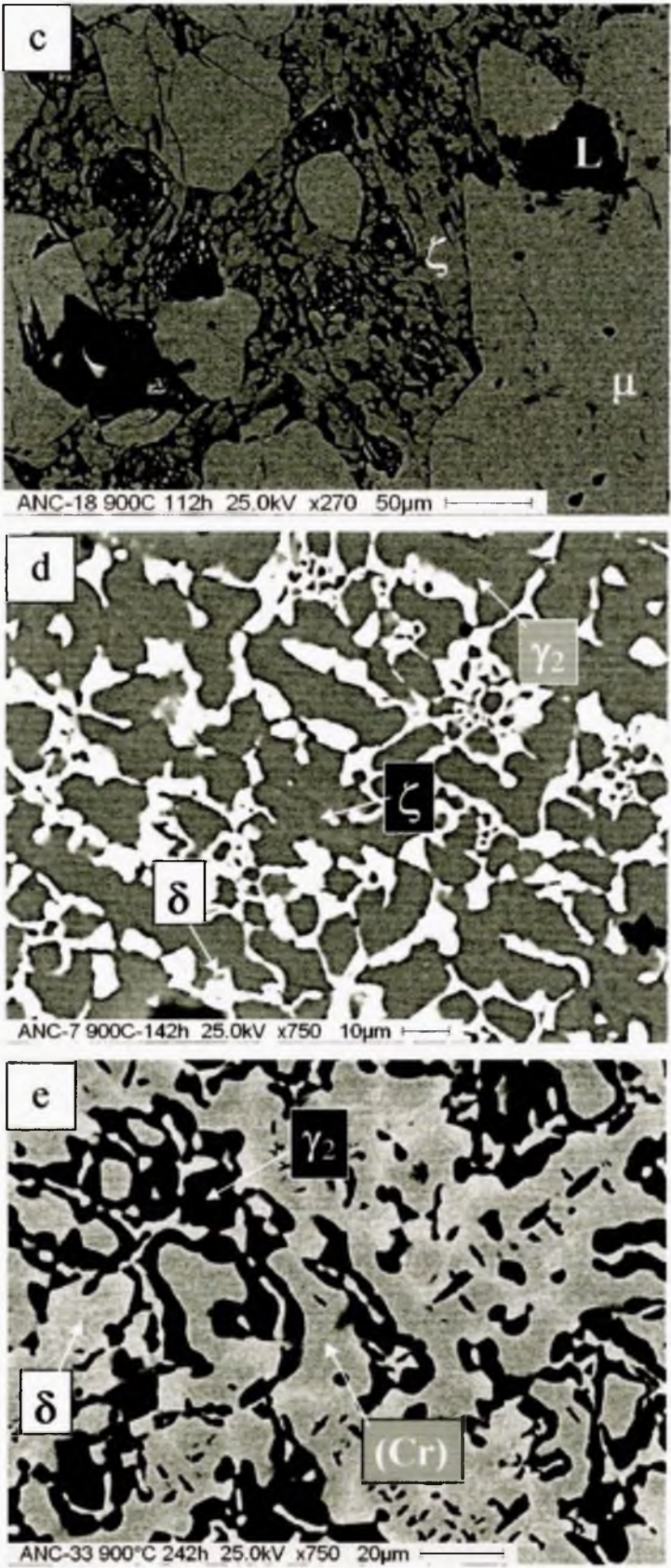
Układ Al-Ni-Cr badano również w temperaturze 900°C w obszarze powyżej 60% Al (rys. 22). Ze względu na trudności w osiągnięciu równowagi fazowej, w tej temperaturze nie badano stopów o niższej zawartości Al. W temperaturze 900°C występuje tylko jedna trójskładnikowa faza międzymetaliczna ζ. Występuje ona w znacznie większym zakresie, który rozciąga się pomiędzy $\text{Al}_{81}\text{Ni}_3\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_3\text{Cr}_{20,5}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{14,5}$ i $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$. Nie stwierdzono obecności fazy ε w tej temperaturze, a odpowiadający jej obszar z temperatury 1000°C w temperaturze 900°C należał do trzech faz ζ-μ-γ₂ będących w równowadze.



Rys. 22. Częściowy diagram fazowy Al-Ni-Cr w temperaturze 900°C. Przypuszczalne obszary faz oraz obszary równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.

Przeprowadzone kompleksowe badania wykazały, iż w temperaturze 900°C występują równowagi pomiędzy fazami ζ - μ -L, ζ - δ -L oraz ζ - γ_2 - δ (rys. 22, 23) odpowiadających tym samym równowagom w temperaturze 1000°C. Zamiast istniejącej w temperaturze 1000°C równowagi pomiędzy fazami γ_2 - β_{Ni} - δ , w temperaturze 900°C występuje równowaga między γ_2 - δ -(Cr) stwierdzona w stopie $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$ (rys. 22, 23). Jest to zgodne z pracą [53], gdzie stwierdzono przemianę fazową z udziałem faz β_{Ni} i δ pomiędzy temperaturą 900°C a 1000°C. Badania metalograficzne wykazały, iż ziarna fazy γ_2 nie zostały zmienione w sposób widoczny, co oznacza raczej przemiany wewnątrz ziaren β_{Ni} . Wyniki badań stopów Al-Ni-Cr wygrzewanych w temperaturze 900°C zostały przedstawione i opublikowane w pracy [51].

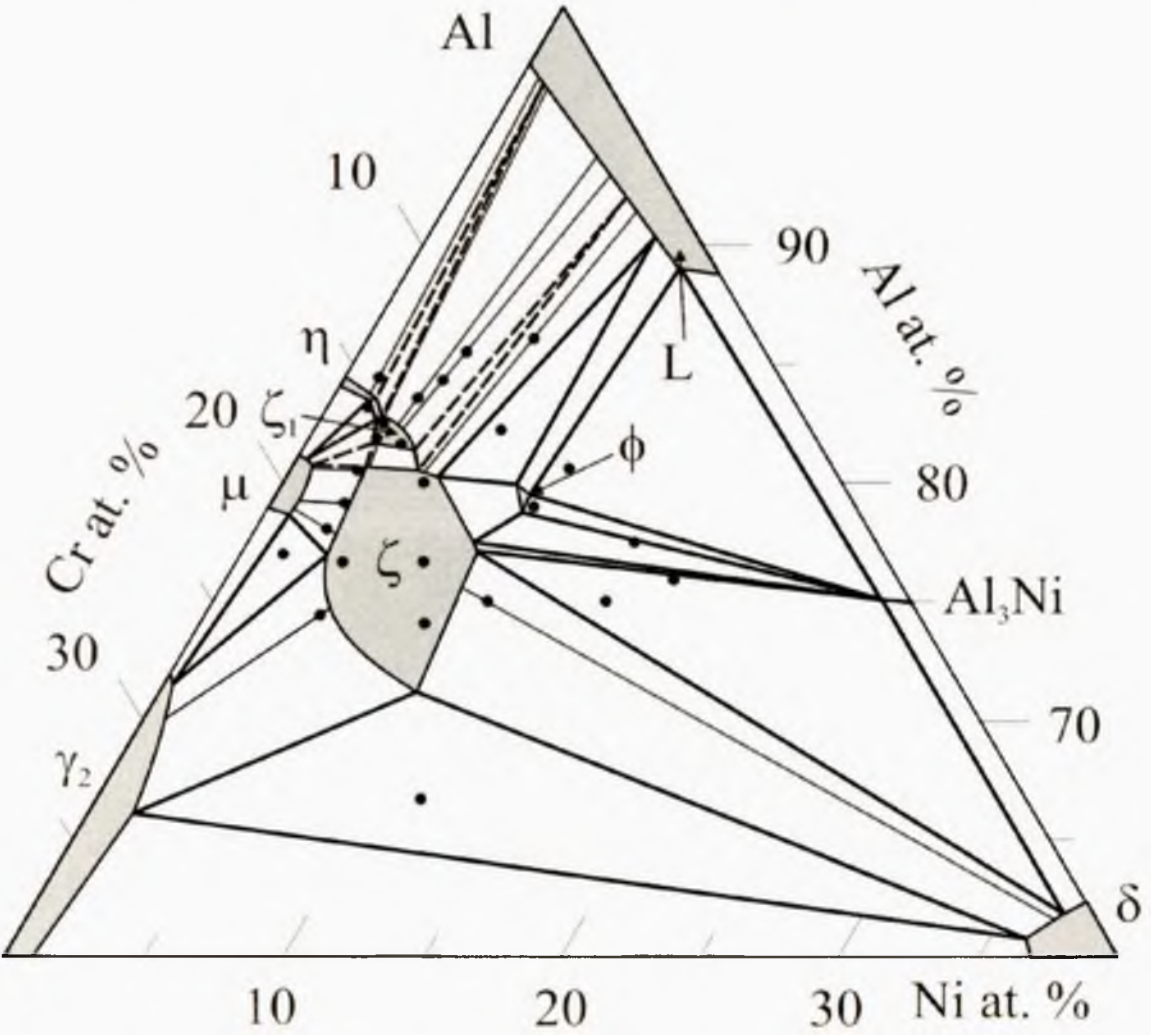




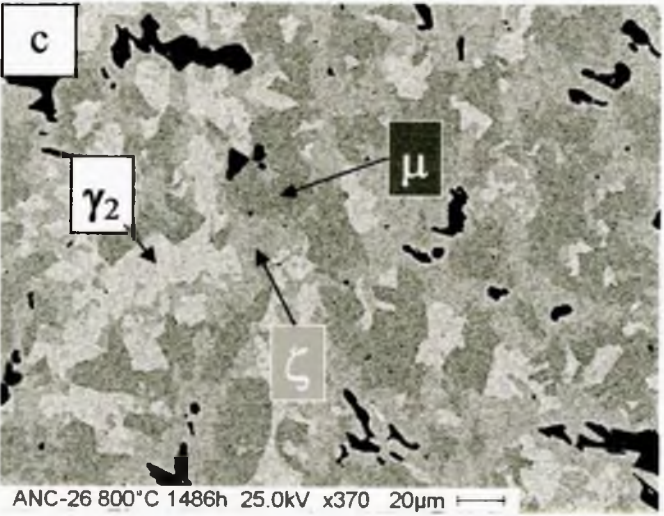
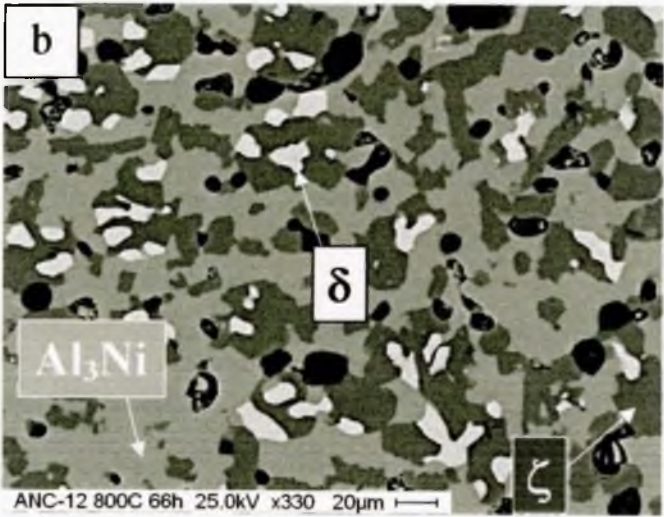
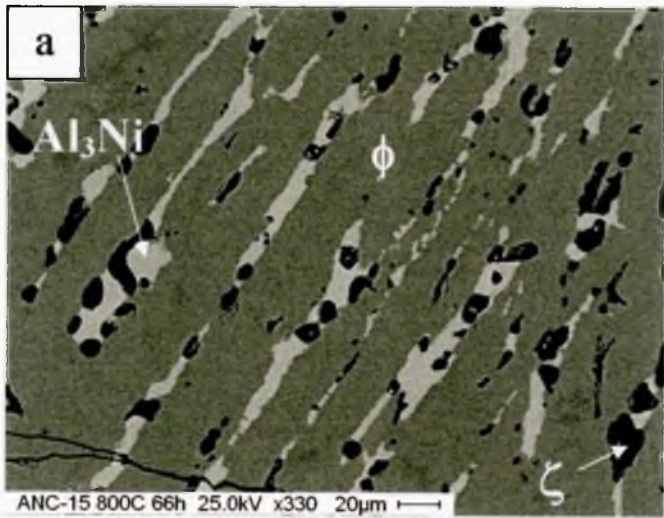
Rys. 23. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 900°C:
a) $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21,5}$, b) $\text{Al}_{77}\text{Ni}_{18}\text{Cr}_5$, c) $\text{Al}_{83}\text{Ni}_1\text{Cr}_{16}$, d) $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{12,5}\text{Cr}_{22,5}$,
e) $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$.

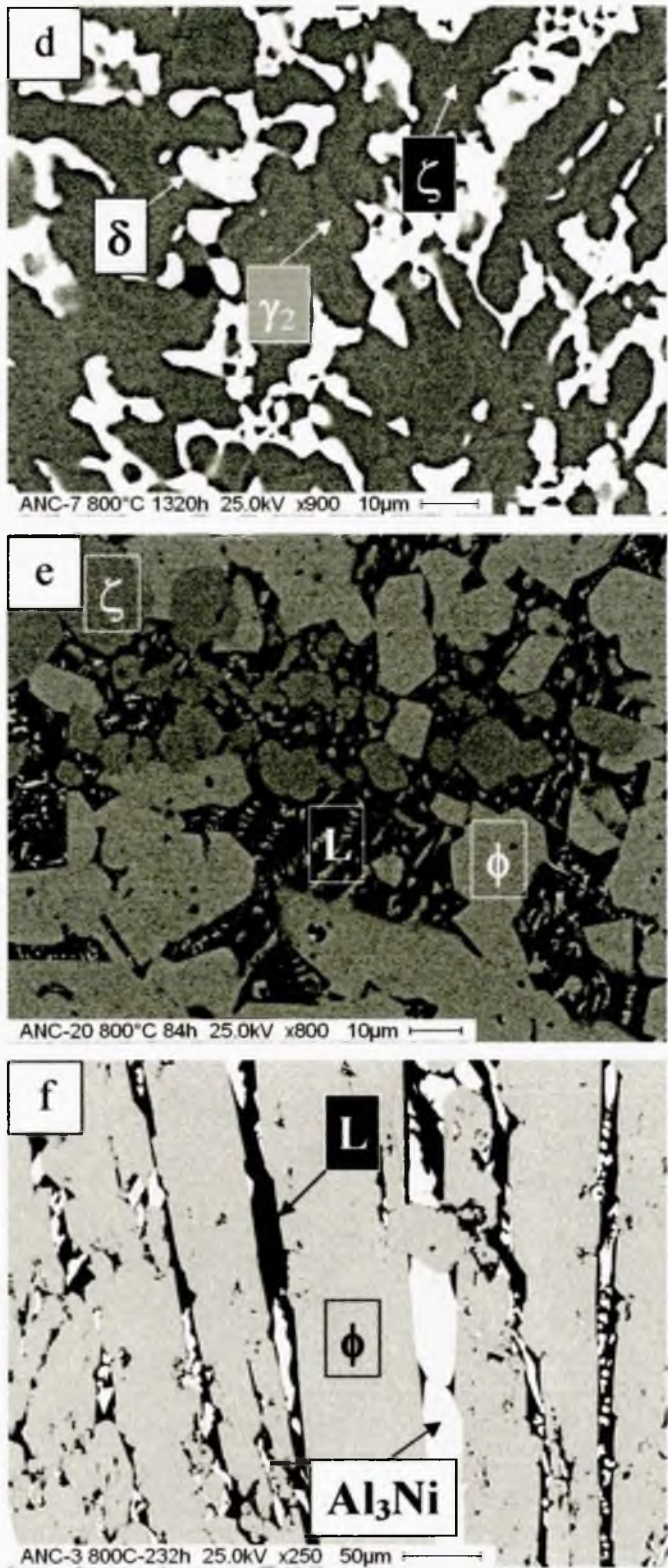
7.1.5. Trójskładnikowe fazy ζ , ζ_1 oraz ϕ w temperaturach 800°C i 700°C.

Podobnie jak w przypadku cięcia izotermicznego w temperaturze 900°C, w temperaturze 800°C badano tylko stopy Al-Ni-Cr bogate w Al. W tej temperaturze fazy η , μ i γ_2 z dwuskładnikowego diagramu Al-Cr, fazy Al_3Ni i δ z dwuskładnikowego diagramu Al-Ni są obecne w badanym zakresie składu chemicznego. Rozpuszczalność Ni w fazach Al-Cr wynosi około 1 at.%. Także Al_3Ni rozpuszcza w sobie około 1 at.% Cr, podczas gdy faza δ do 3 at.% Cr. Obszar fazy ζ rozciąga się pomiędzy $\text{Al}_{80,5}\text{Ni}_3\text{Cr}_{16,5}$, $\text{Al}_{76}\text{Ni}_{3,5}\text{Cr}_{20,5}$, $\text{Al}_{77}\text{Ni}_8\text{Cr}_{15}$ i $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{8,5}\text{Cr}_{19,5}$ (rys. 24). Trójskładnikowa faza ζ_1 została odkryta w stopach zawierających nieco więcej Al niż faza ζ . Obie fazy są oddzielone od siebie bardzo niewielkim obszarem dwufazowym zidentyfikowanym dzięki zdjęciom metalograficznym. Trzecia trójskładnikowa faza, oznaczona przez ϕ , formuje się w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{80}\text{Ni}_9\text{Cr}_{11}$ i znajduje się w równowadze z fazami ζ , Al_3Ni oraz fazą ciekłą. Równowagi faz μ - η - ζ_1 , μ - ζ - γ_2 , γ_2 - ζ - δ , ζ - Al_3Ni - δ , ζ - ϕ - Al_3Ni , ϕ - Al_3Ni -L oraz ζ - ϕ -L zostały potwierdzone doświadczalnie (rys. 24, 25). Obszary równowag faz ζ_1 - η -L, ζ_1 - ζ -L i ζ_1 - ζ - μ zostały oszacowane pomiędzy granicami równowag dwufazowych. Wyniki badań układu Al-Ni-Cr w temperaturach 700°C oraz 800°C wykazały rozbieżności w stosunku do wyników przedstawionych przez F. Weitzera i in. [53]. W pracy [53] stwierdzono w temperaturze 750°C obecność równowagi pomiędzy fazami ϕ oraz δ . Cięcie izotermiczne w temperaturze 750°C nie było przedmiotem niniejszych badań, jednakże w temperaturach 700°C i 800°C stwierdzono obecność równowagi pomiędzy fazami ζ oraz Al_3Ni (rys. 24-28), co jest sprzeczne z wynikami przedstawionymi w pracy [53]. Na zdjęciach wykonanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej możemy zaobserwować obecność trójfazowej równowagi pomiędzy fazami ζ , Al_3Ni i ϕ (rys. 25a, 28b), a także obecność trójfazowej równowagi pomiędzy fazami ζ , Al_3Ni i δ (rys. 25b). Wyniki badań stopów Al-Ni-Cr wygrzewanych w temperaturze 800°C zostały przedstawione i opublikowane w pracy [69].

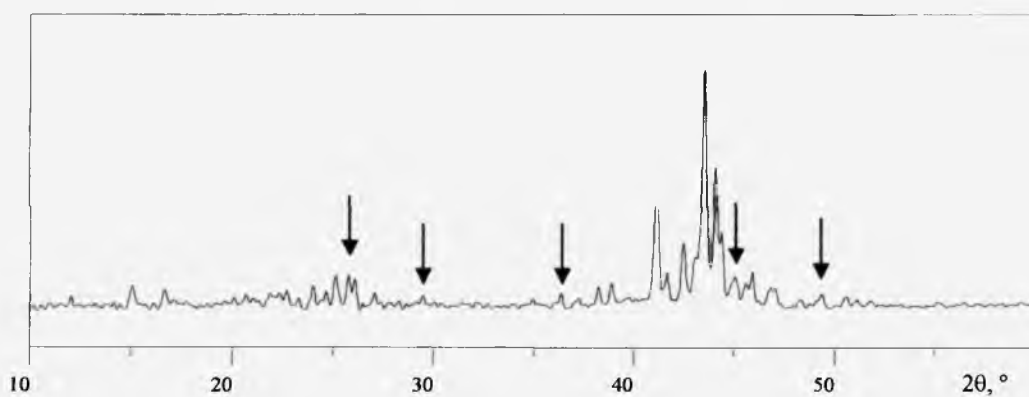


Rys. 24. Częściowy diagram fazowy Al-Ni-Cr w temperaturze 800°C. Przypuszczalne obszary równowag międzyfazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.



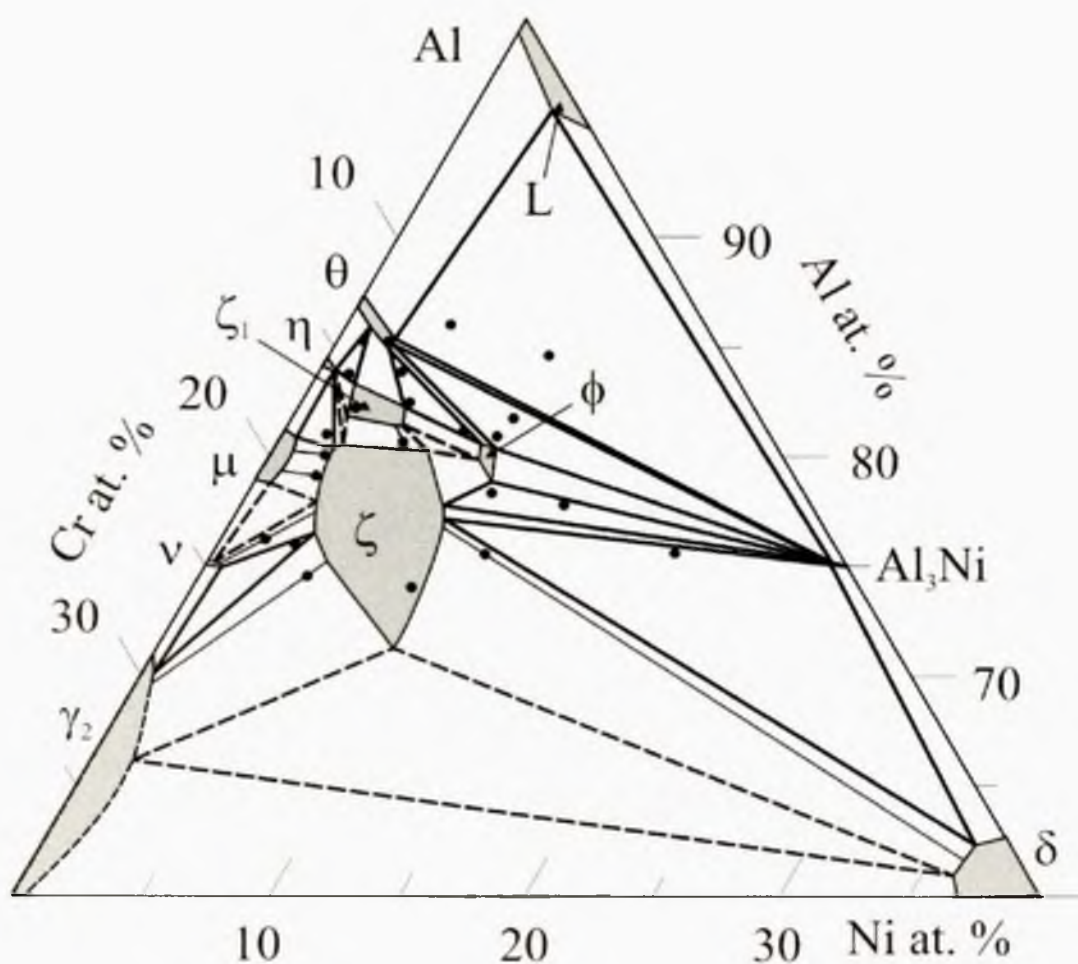


Rys. 25. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 800°C:
a) $\text{Al}_{78}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_{10}$, b) $\text{Al}_{76,9}\text{Ni}_{16,1}\text{Cr}_{7,0}$, c) $\text{Al}_{74,25}\text{Ni}_{1,75}\text{Cr}_{24}$, d) $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{12,5}\text{Cr}_{22,5}$, e) $\text{Al}_{81}\text{Ni}_7\text{Cr}_{12}$,
f) $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}$

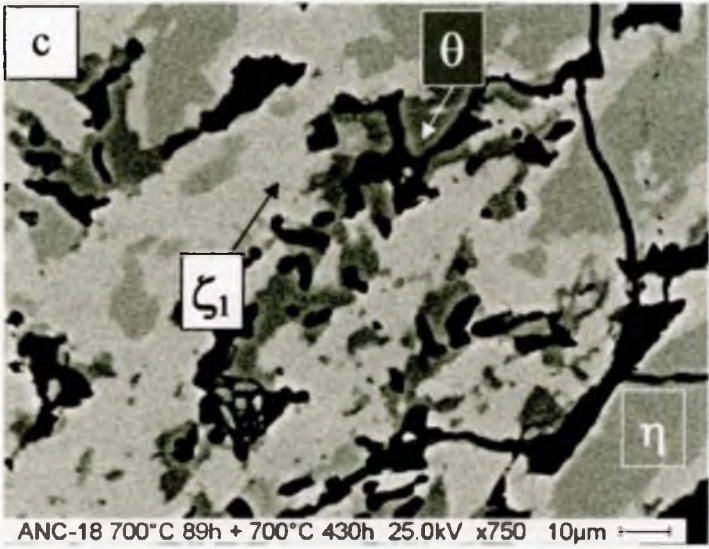
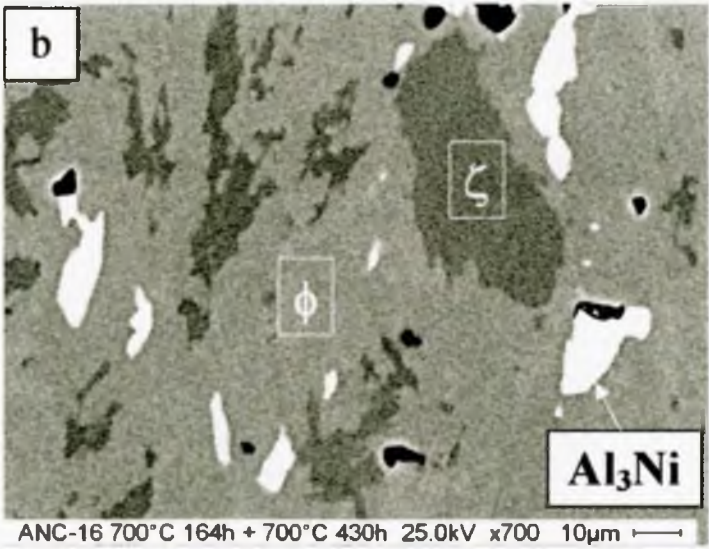
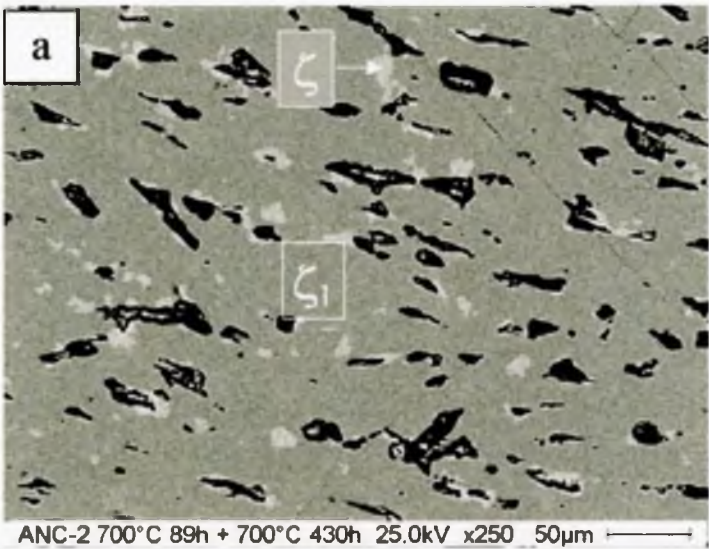


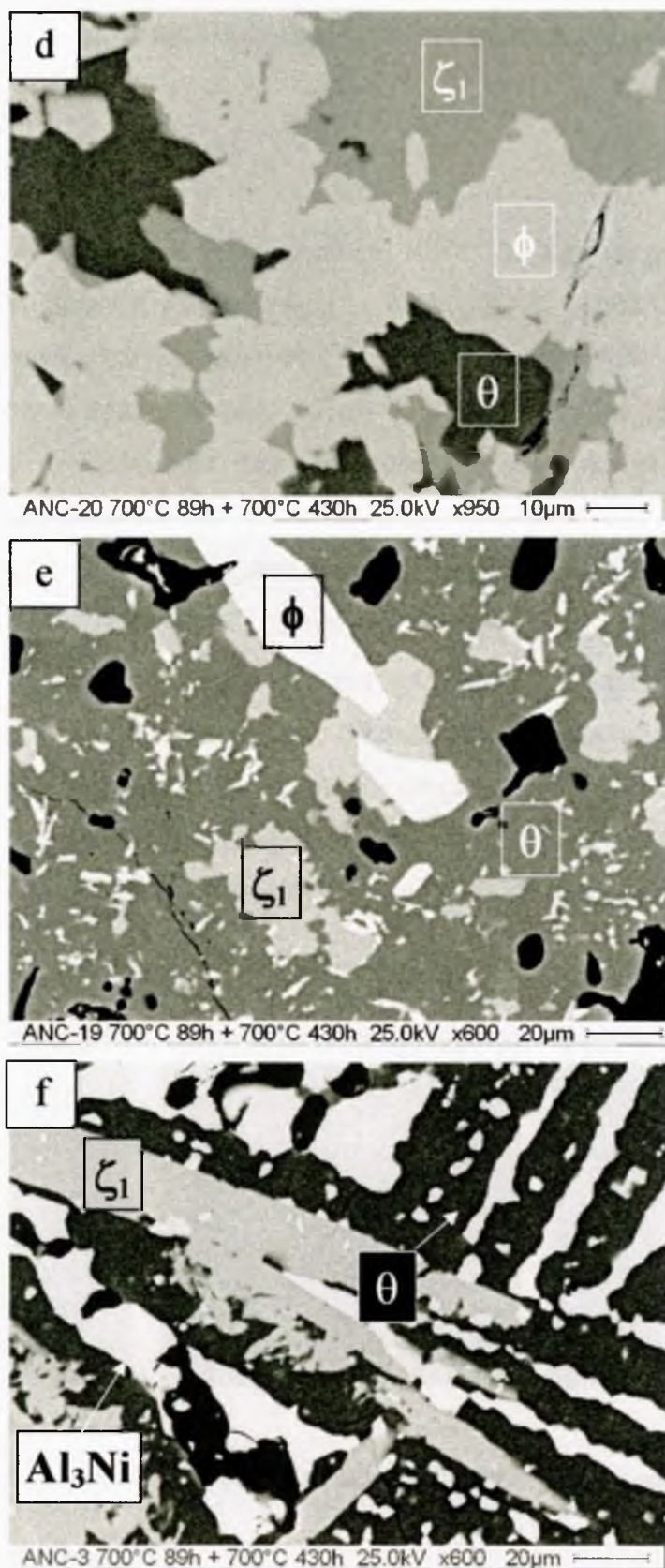
Rys. 26. Rentgenogram stopu $\text{Al}_{76.9}\text{Ni}_{16.1}\text{Cr}_{7.0}$ wyżarzanego w temperaturze 800°C przez 66 godzin (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$). Strzałkami oznaczono refleksy należące do fazy Al_3Ni , pozostałe refleksy należą do fazy ζ . Mikrostruktura tego stopu została przedstawiona na rys. 25b.

W temperaturze 700°C oprócz istniejących w temperaturze 800°C faz dwuskładnikowych stopu Al-Cr występują jeszcze dwie dodatkowe fazy: ν ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$) oraz θ (Al_7Cr). Faza θ rozpuszcza do 2,5 at.% Ni a faza ν - 0,5 at.% Ni (rys. 27). Trójskładnikowe fazy ζ , ζ_1 i ϕ zajmują podobne obszary jak w temperaturze 800°C. Faza θ występuje w równowadze z fazami ζ_1 i ϕ , ϕ i Al_3Ni oraz Al_3Ni i fazą ciekłą L (rys. 27, 28). Równowagi pomiędzy trzema fazami ζ - Al_3Ni - δ , ζ - ϕ - Al_3Ni , ν - ζ - γ_2 oraz μ - ζ - η zostały stwierdzone doświadczalnie, natomiast równowagi pomiędzy fazami ν - ζ - μ , ζ_1 - ζ - η oraz ζ_1 - ζ - ϕ zostały oszacowane pomiędzy granicami równowag dwufazowych. Równowaga pomiędzy fazami ζ - γ_2 - δ została przerysowana z cięcia izotermicznego w temperaturze 800°C (rys.24). Wyniki badań stopów Al-Ni-Cr wygrzewanych w temperaturze 700°C zostały przedstawione i opublikowane w pracy [69].



Rys. 27. Częściowy diagram fazowy Al-Ni-Cr w temperaturze 700°C. Przypuszczalne obszary równowag międzyfazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.





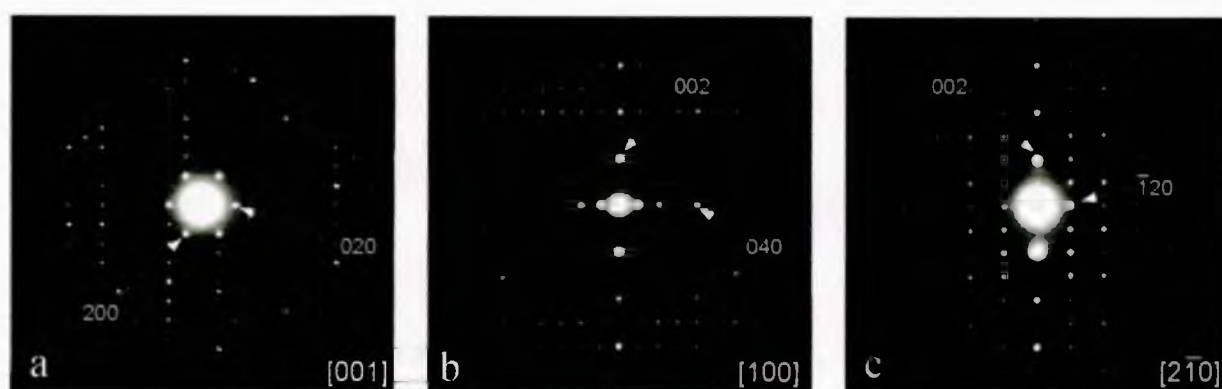
Rys. 28. Mikrostruktura stopów Al-Ni-Cr wyżarzanych w temperaturze 700°C:

- a) $\text{Al}_{80}\text{Ni}_5\text{Cr}_{15}$, b) $\text{Al}_{78}\text{Ni}_9\text{Cr}_{13}$, c) $\text{Al}_{83}\text{Ni}_1\text{Cr}_{16}$, d) $\text{Al}_{81}\text{Ni}_7\text{Cr}_{12}$, e) $\text{Al}_{83}\text{Ni}_3\text{Cr}_{14}$,
f) $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}$

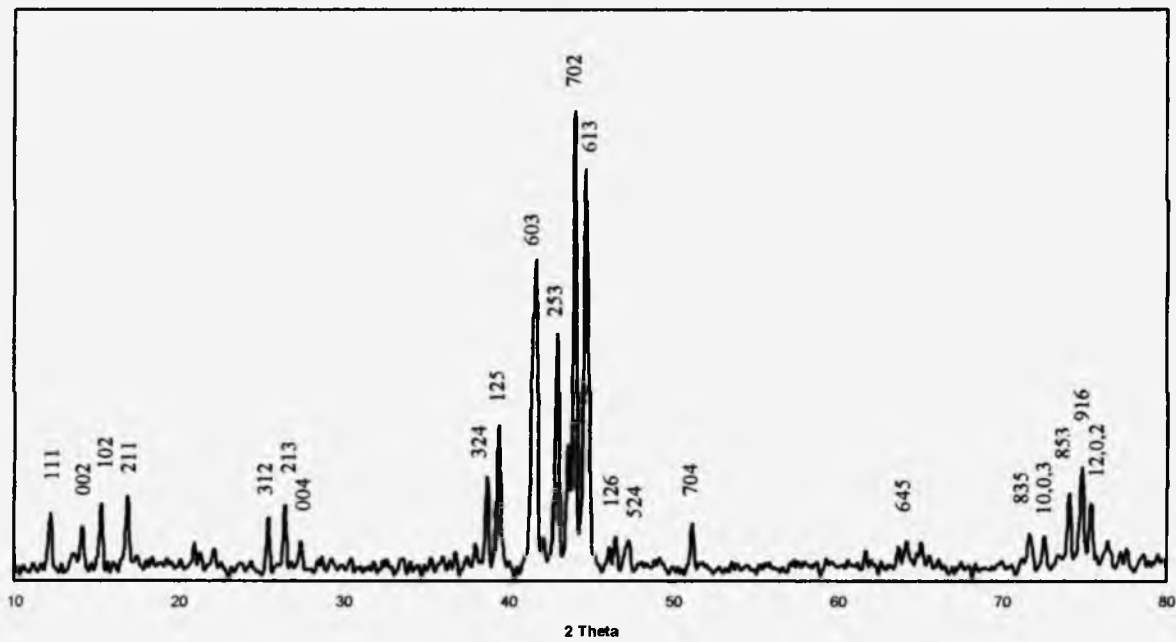
7.2. Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Ni-Cr.

7.2.1. Trójskładnikowa faza ζ

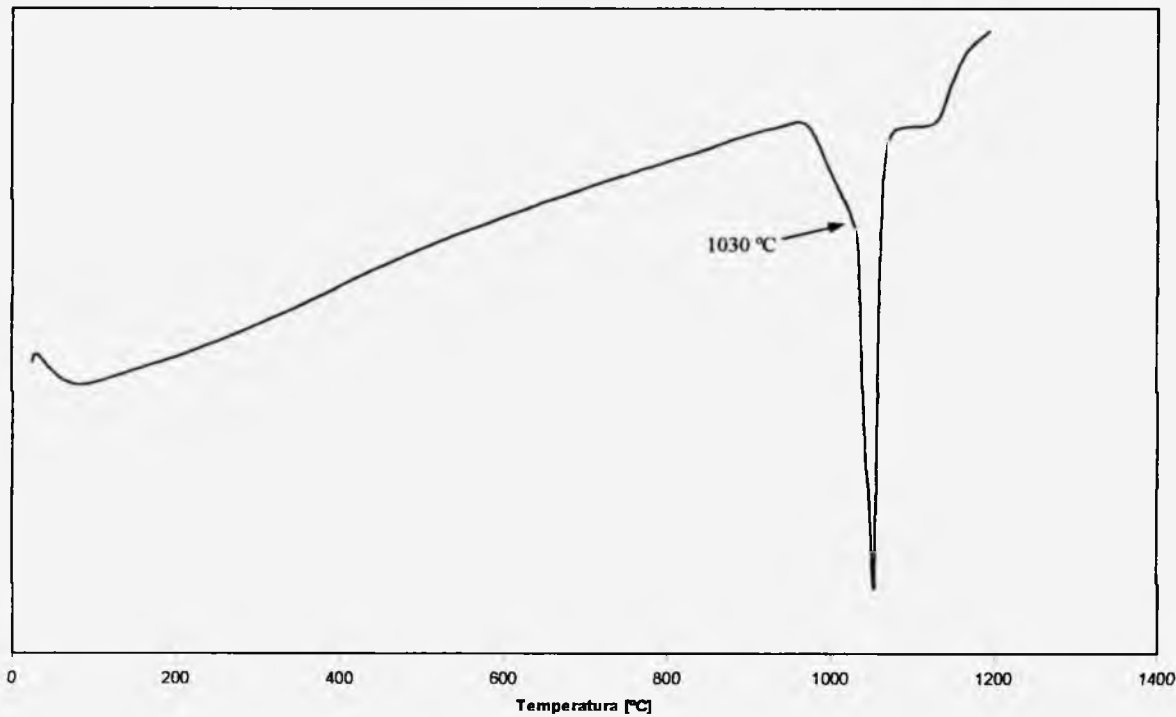
Faza ζ została zaobserwowana w temperaturze 1000°C w obszarze pomiędzy $\text{Al}_{79}\text{Ni}_3\text{Cr}_{18}$ a $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$. W niższych temperaturach – 700°C, 800°C i 900°C – faza ta zajmuje większy obszar rozciągający się pomiędzy $\text{Al}_{81}\text{Ni}_3\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_3\text{Cr}_{20,5}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{14,5}$ i $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$. Obszar określony w pracy [53] dla fazy τ_1 strukturalnie odpowiadającej fazie ζ był podobny co do wielkości lecz nieco przesunięty w kierunku niższej zawartości Al. Uzyskane wyniki nie są zgodne natomiast z wynikami z pracy [49], w której odpowiadający fazie ζ obszar należał do faz typu ϕ o strukturze należącej do układu jednoskośnego ($P2_1$ lub $P2_1/m$, $a \approx 1,33$ nm; $b \approx 1,25$ nm, $c \approx 1,25$ nm, $\beta \approx 100^\circ$). Za pomocą dyfrakcji elektronowej zidentyfikowano strukturę fazy ζ jako należącą do układu heksagonalnego o parametrach sieci $a \approx 1,77$ nm i $c \approx 1,24$ nm (rys. 29). Metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) określono temperaturę topnienia fazy ζ , która wynosi około 1030°C (rys. 31). Zmiany parametrów sieci wewnątrz szerokiego obszaru zostały zaobserwowane w postaci przesunięcia refleksów dyfrakcyjnych na dyfraktogramach rentgenowskich (rys. 30) (tablica 11).



Rys. 29. Elektronogramy fazy ζ wzdłuż kierunków [001] (a), [100] (b) oraz $[2\bar{1}0]$ (c)



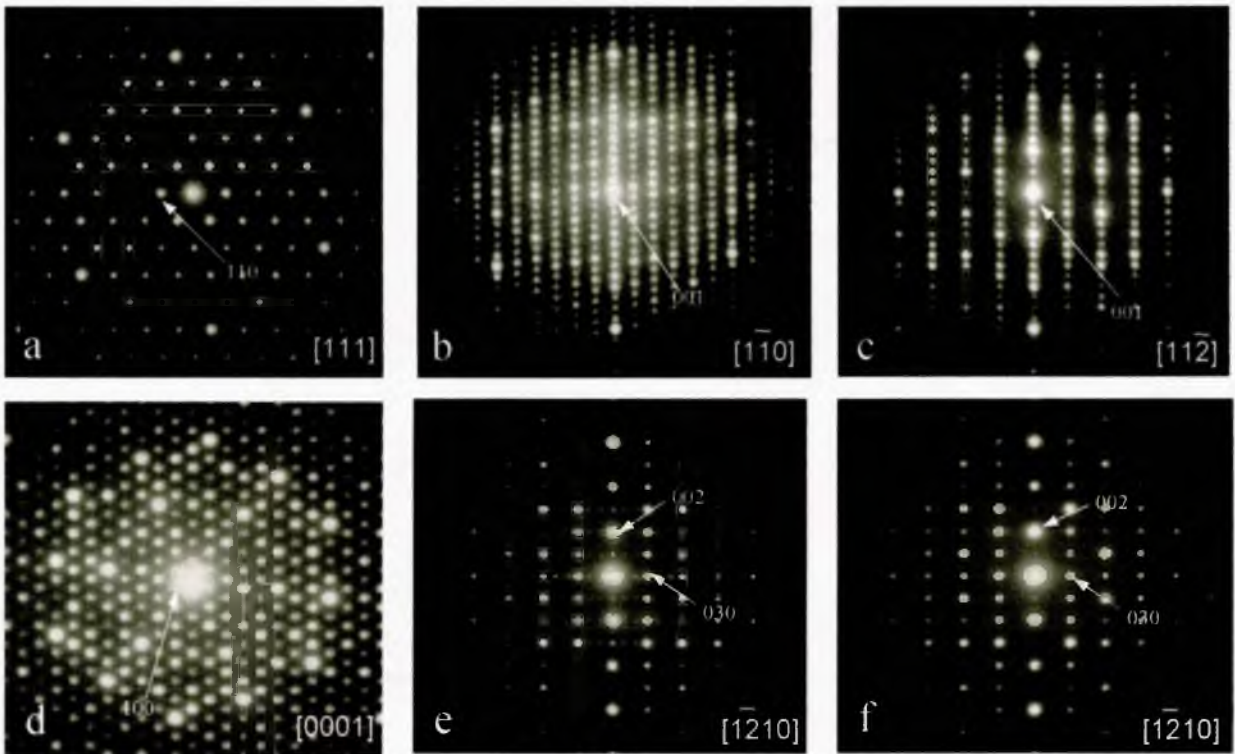
Rys. 30. Dyfraktogram rentgenowski fazy ζ



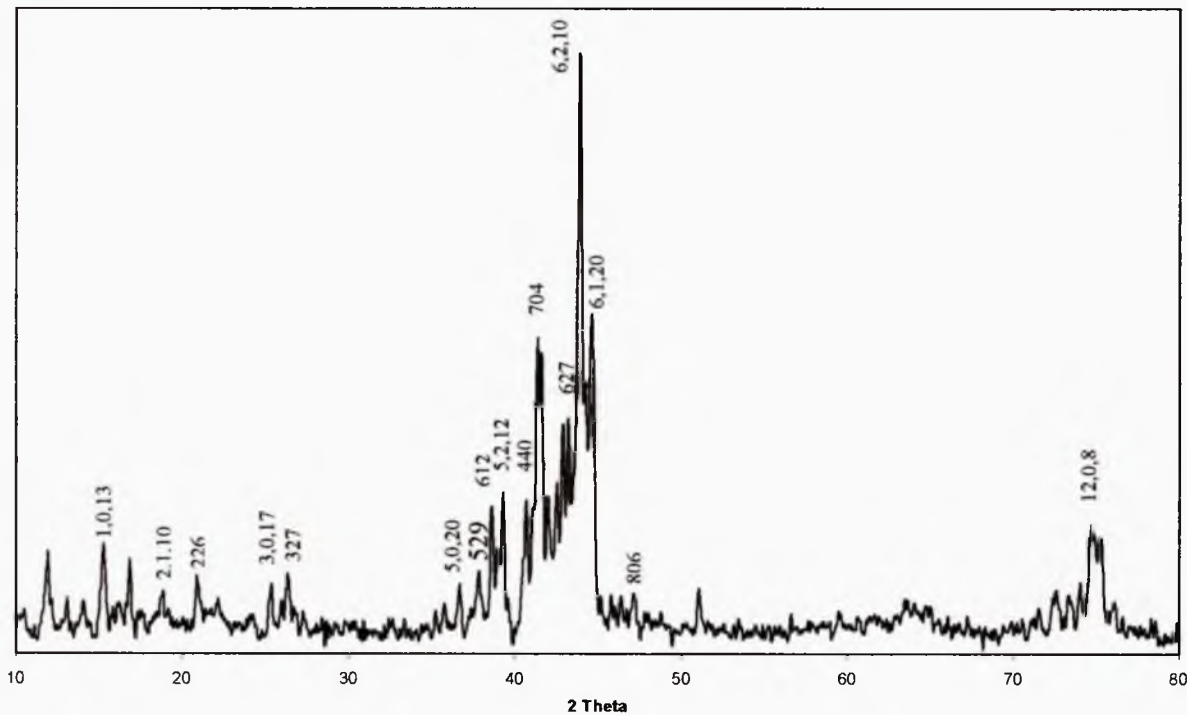
Rys. 31. Krzywa grzania DTA dla fazy ζ . Widoczny silny efekt w temperaturze 1030°C wskazuje na temperaturę topnienia tej fazy.

7.2.2. Trójskładnikowa faza ζ_1

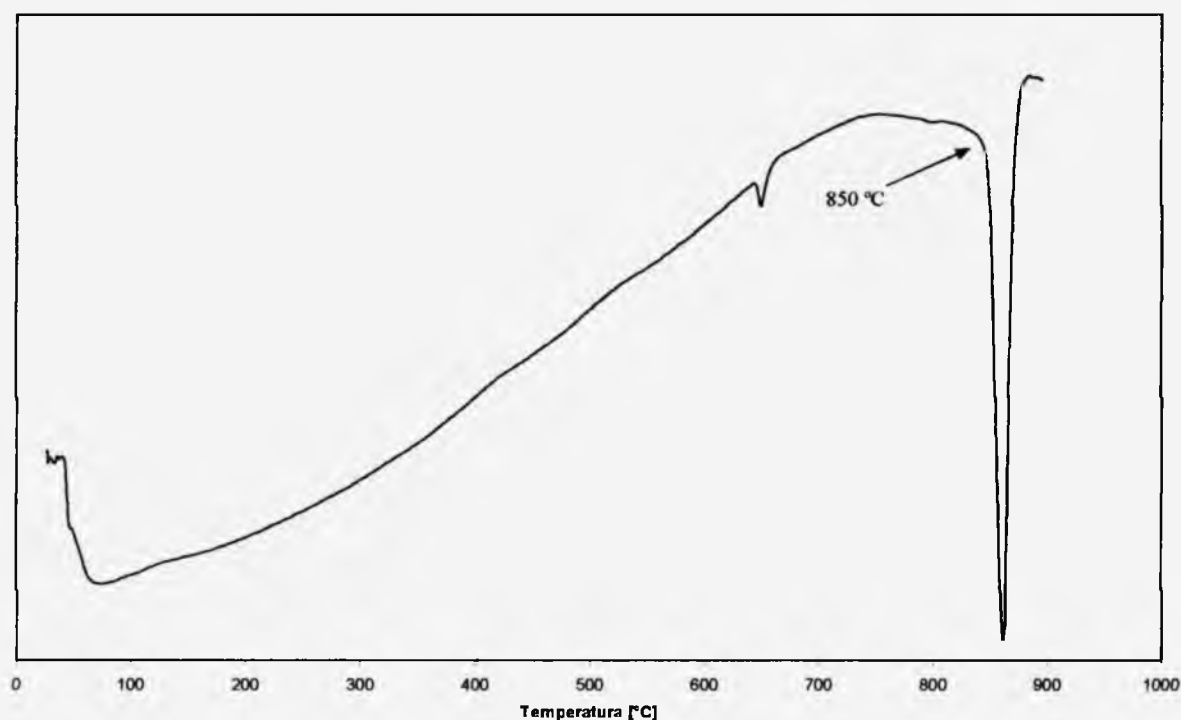
Badania za pomocą metalografii oraz dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej wykazały, iż w stopach trójskładnikowych zawierających nieco więcej Al od stopów z fazą ζ , w temperaturach 700°C i 800°C występuje druga trójskładnikowa faza posiadająca strukturę pokrewną strukturze fazy ζ (rys. 32, 33) (tablica 12). W temperaturze 900°C faza ta nie występuje; badania za pomocą termicznej analizy różnicowej (DTA) pokazały, iż topi się ona w temperaturze 850°C (rys. 34). Elektronogramy wskazywały na strukturę opisaną wcześniej w pracy [49] i przypisaną fazom ρ_1 i ρ_3 . Pierwsza należała do układu romboedrycznego ($R\bar{3}$ lub $R3$, $a \approx 2,87$ nm, $\alpha = 36^\circ$) a jej parametry we współrzędnych heksagonalnych wynoszą odpowiednio $a = 1,77$ nm i $c = 8,04$ nm (rys. 32 a-c). Parametr a jest więc taki sam jak w fazie ζ , natomiast parametr c jest znacznie większy. Druga struktura została opisana jako heksagonalna nadstruktura fazy ζ , która posiada taki sam parametr c jak faza ζ , natomiast parametr a jest $\sqrt{3}$ razy większy (rys. 32 d-f). Oprócz silnych refleksów typowych dla fazy ζ możemy zaobserwować na elektronogramach w kierunku $[0001]$ i $[1\bar{2}10]$ słabe refleksy nadstruktury (rys. 32 d, e). Ostatecznie struktura należąca do układu romboedrycznego została przypisana nowej fazie odtąd oznaczonej przez ζ_1 . Dodatkowe fazy z układu heksagonalnego obserwowane w obszarze fazy ζ_1 mogły powstać jako wynik braku równowagi oraz ze względu na obecność defektów.



Rys. 32. Elektronogramy fazy ζ_1 przypisane obszarowi o strukturze z układu romboedrycznego (a-c) oraz heksagonalnego (d-f): wzdłuż kierunku [0001] (d) oraz wzdłuż kierunku $[1\bar{2}10]$ z widocznymi słabymi refleksami nadstruktury (e) oraz bez tych refleksów (f).



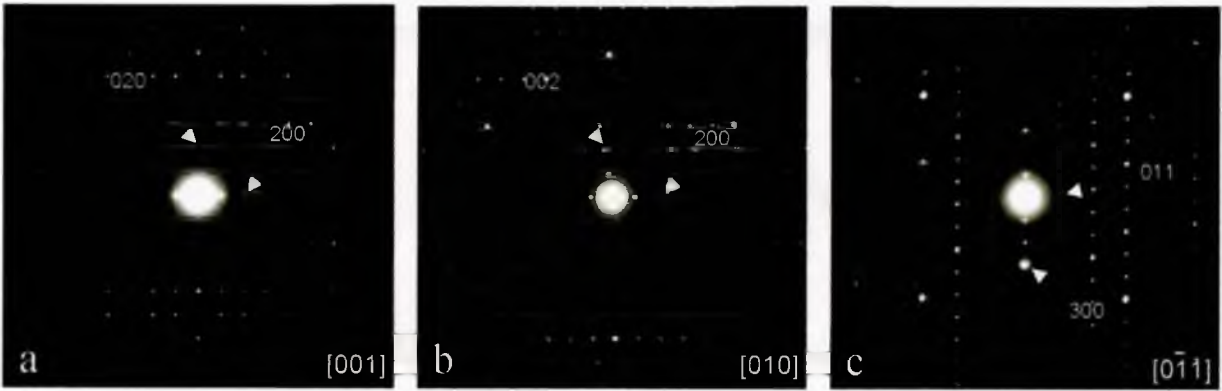
Rys. 33. Dyfraktogram rentgenowski fazy ζ_1



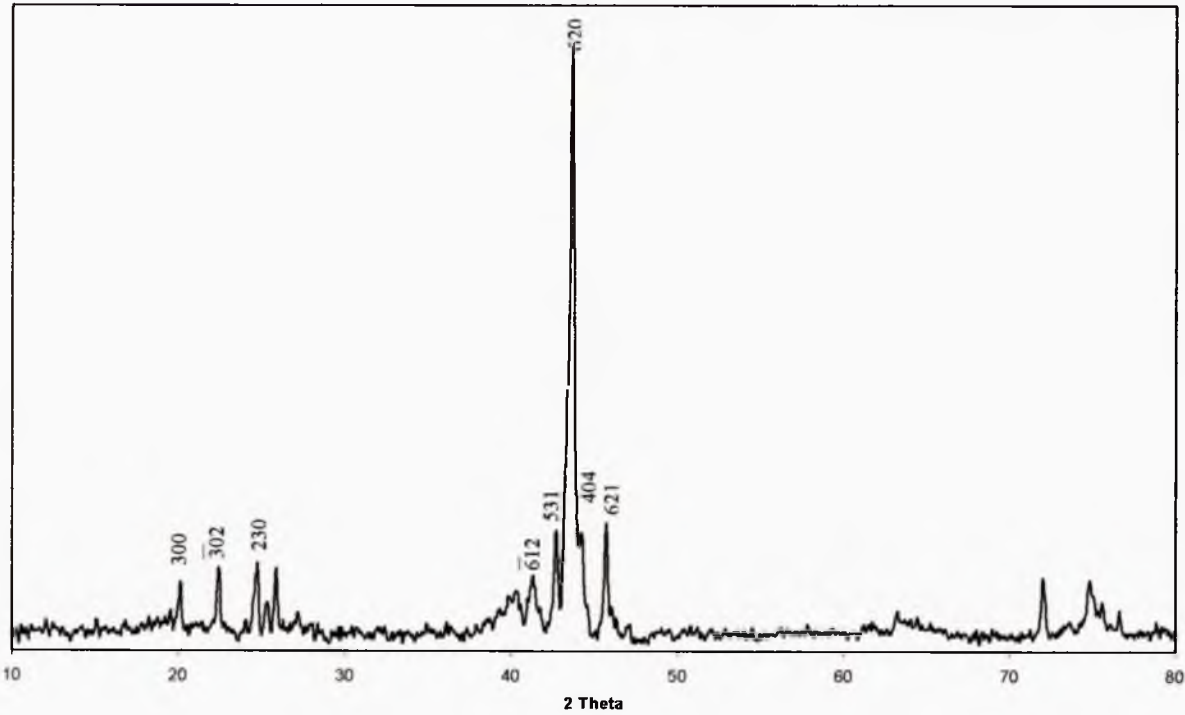
Rys. 34. Krzywa grzania DTA dla fazy ζ_1 . Silny efekt rozpoczynający się w temperaturze 850°C powstał wskutek stopienia się fazy ζ_1 .

7.2.3. Trójskładnikowa faza ϕ

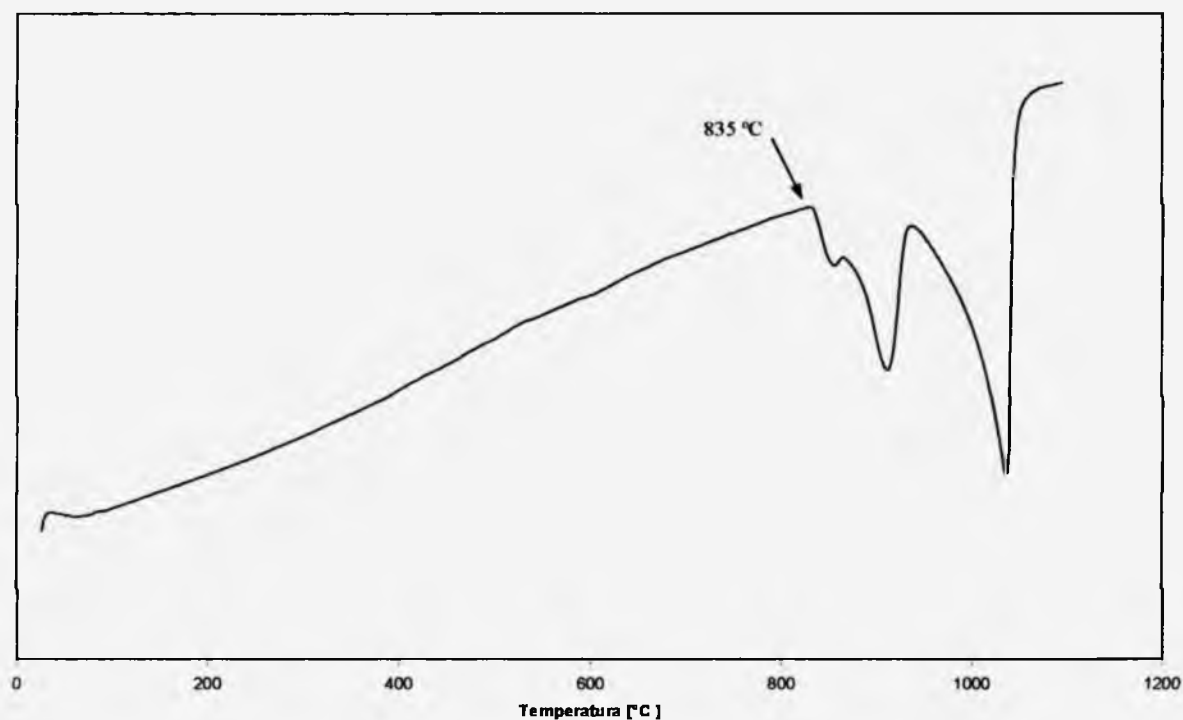
Struktura należąca do układu jednoskośnego opisana w pracy [49] w obszarze, który według badań opisanych w tej pracy należy do fazy ζ , została również stwierdzona w niniejszych eksperymentach jednakże w stopach zawierających nieco mniej Cr. Faza ta, zgodnie z wynikami pracy [49] oznaczona również jako ϕ występuje w temperaturach 700°C i 800°C w niewielkim obszarze składu chemicznego wokół $\text{Al}_{80}\text{Ni}_9\text{Cr}_{21}$. Elektronogramy fazy ϕ potwierdziły przynależność struktury tej fazy do układu jednoskośnego (rys 35). Termiczna analiza różnicowa (DTA) wykazała, iż faza ta topi się niekongruentnie w temperaturze 835°C (rys. 37). Rentgenogramy fazy ϕ zawierają niewielką liczbę silnych refleksów (rys. 36) (tablica 13). Niewielką ilość elementów symetrii współistniejąca z dużymi parametrami sieci powodowała, iż niemożliwe było wywnioskowanie rentgenogramu w sposób wiarygodny.



Rys.35. Elektronogramy fazy ϕ wzdłuż kierunków [001] (a), [010] (b) oraz $[0\bar{1}1]$ (c)



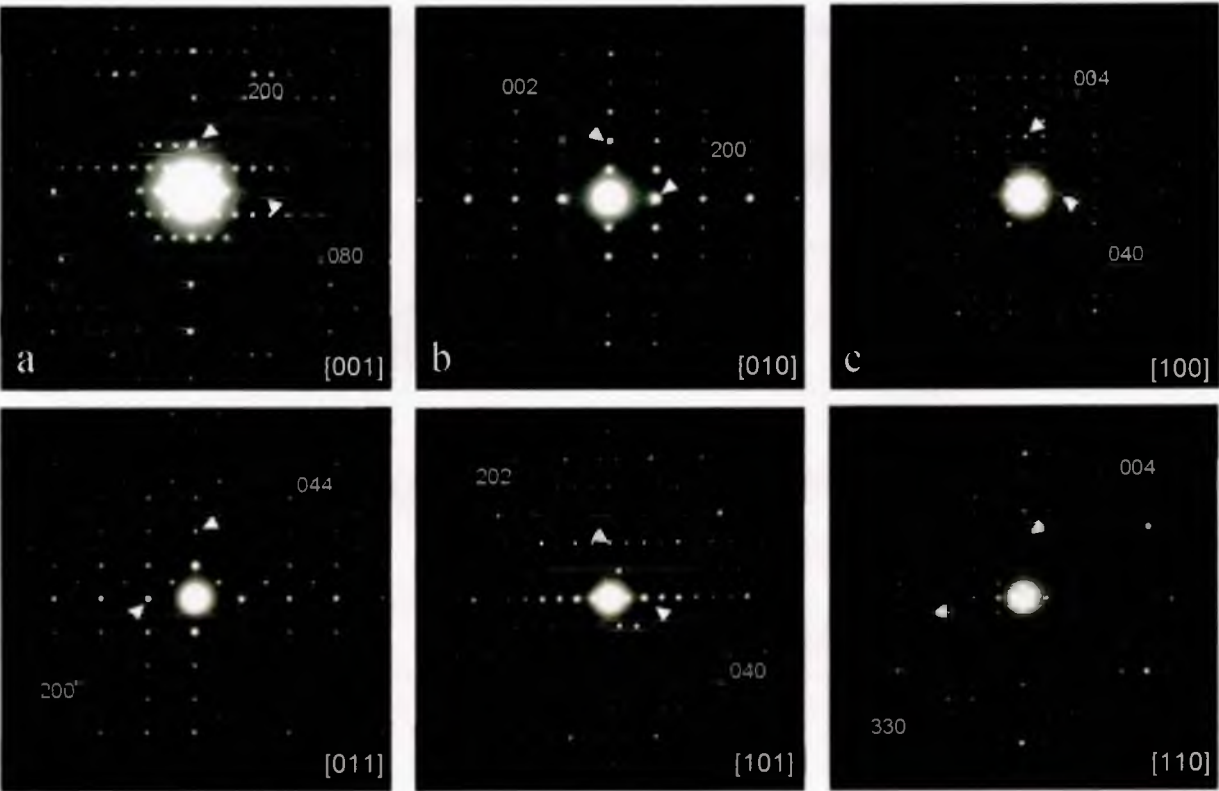
Rys. 36. Dyfraktogram rentgenowski fazy ϕ



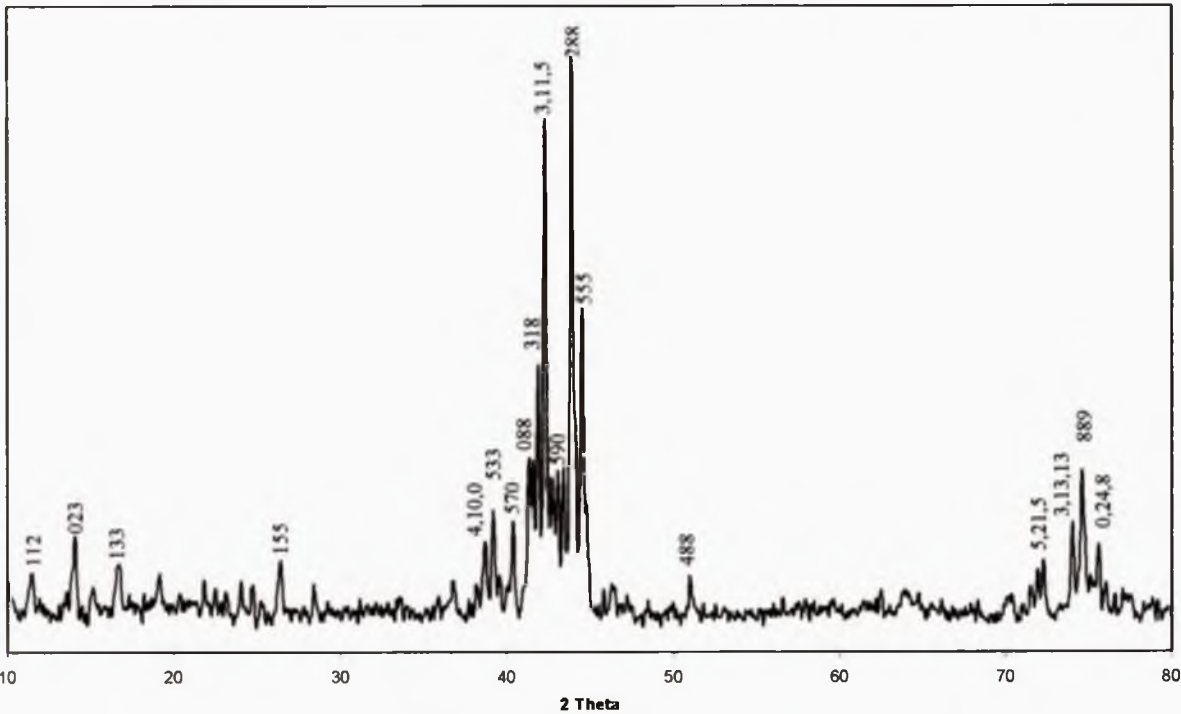
Rys. 37. Krzywa grzania DTA dla fazy ϕ . Efekt rozpoczynający się w temperaturze 835°C wskazuje na początek topienia się fazy ϕ .

7.2.4. Trójskładnikowa faza ϵ

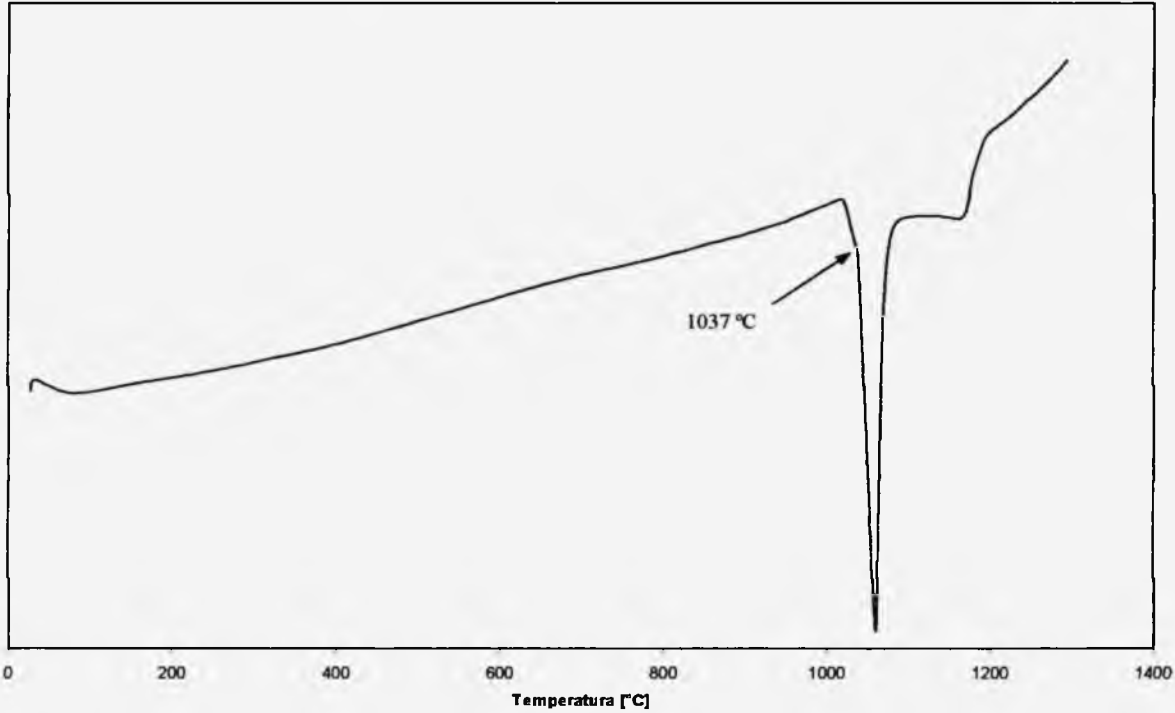
W pobliżu dwuskładnikowego diagramu Al-Cr pomiędzy fazami μ i γ_2 znaleziona została kolejna trójskładnikowa faza oznaczona jako ϵ . Występuje ona w małym obszarze wokół $\text{Al}_{76.5}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21.5}$ w temperaturze około 1000°C. W temperaturze 900°C nie zaobserwowano tej fazy. Temperatura topnienia tej fazy została określona dzięki termicznej analizie różnicowej i wynosi 1037°C (rys. 40). Elektronogramy ujawniły rombowa strukturę z parametrami sieci $a \approx 1,26 \text{ nm}$, $b \approx 3,48 \text{ nm}$ i $c \approx 2,02 \text{ nm}$, identycznymi jak struktura skojarzona z dwuskładnikową fazą η w pracy [34] (rys. 38). Wcześniej podobną strukturę obserwowano w pracy [40], również przypisaną fazie dwuskładnikowej. Istnienie dwuskładnikowej fazy o takiej strukturze w stopie Al-Cr zostało zaprzeczone w pracy [36]. Jednakże tworzenie się fazy ϵ bardzo blisko dwuskładnikowego diagramu Al-Cr może wskazywać na to, iż jest to metastabilna dwuskładnikowa faza ustabilizowana przez dodatek Ni. Ekstrapolowany skład chemiczny fazy ϵ w stopie Al-Cr znajduje się w pobliżu niskoalumiowej granicy fazy μ . Rentgenogram fazy ϵ charakteryzuje się dużą ilością refleksów (rys. 39) (tablica 14).



Rys.38. Elektronogramy fazy ε wzdłuż kierunków [001] (a), [010] (b), [100] (c), [011] (d), [101] (e) oraz [110] (f)



Rys. 39. Dyfraktogram rentgenowski fazy ε

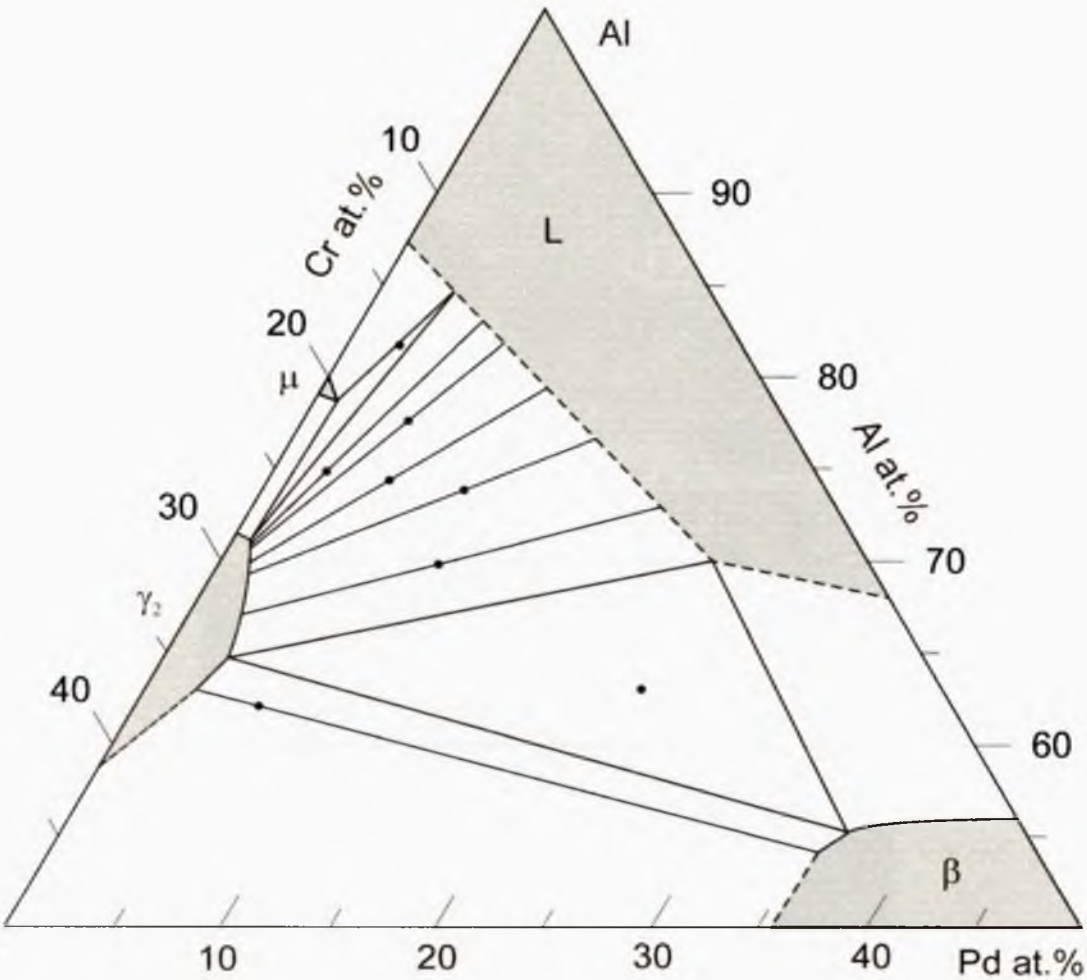


Rys. 40 Krzywa grzania DTA dla fazy ε. Widoczny silny efekt w temperaturze 1037°C wskazuje na temperaturę topnienia tej fazy.

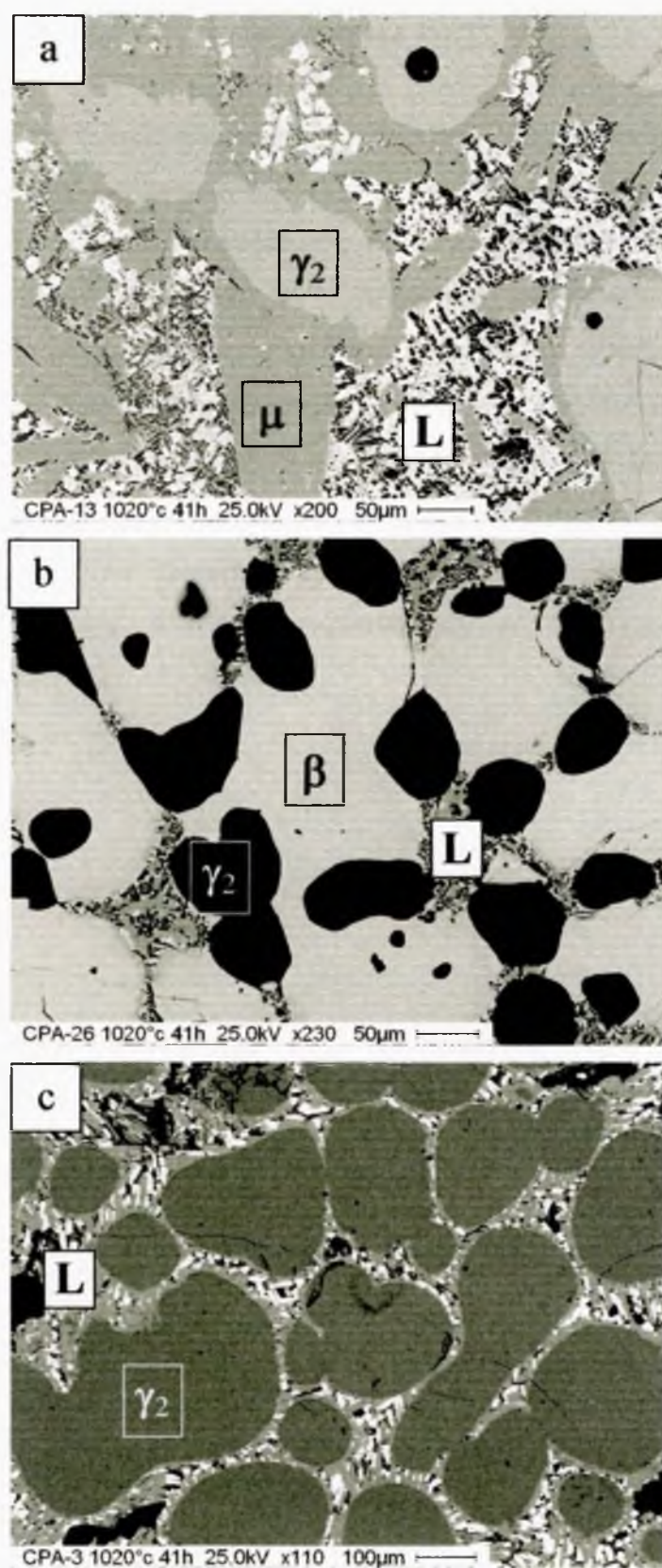
7.3. Fazy w układzie Al-Pd-Cr

7.3.1. Równowagi fazowe w temperaturze 1020°C

W temperaturze 1020°C nie zaobserwowano faz trójskładnikowych w zakresie powyżej 50 at.% Al (rys. 41). W tej temperaturze występują trzy dwuskładnikowe fazy. Faza μ -Al₄Cr rozpuszcza do 0,5 at.% Pd natomiast faza γ_2 do 4 at.% Pd. Faza ciekła oznaczona przez L rozciąga się w szerokim obszarze do 13 at.% Cr i do 32 at.% Pd. Potwierdzono obecność równowag trójfazowych pomiędzy μ , γ_2 i L oraz γ_2 , L i β (rys. 42). Wyniki niniejszych badań stopów Al-Pd-Cr wygrzewanych w temperaturze 1020°C zostały przedstawione w pracy [77].



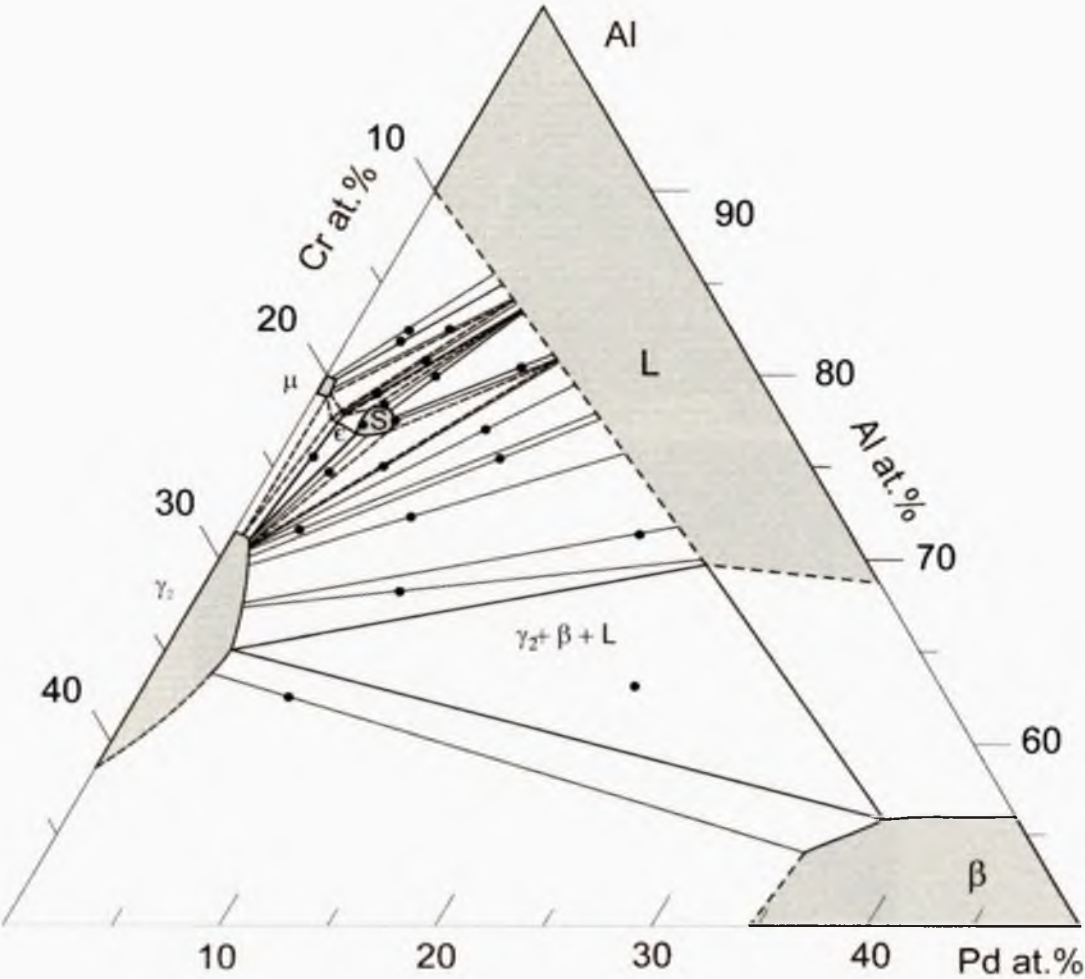
Rys. 41. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 1020°C.



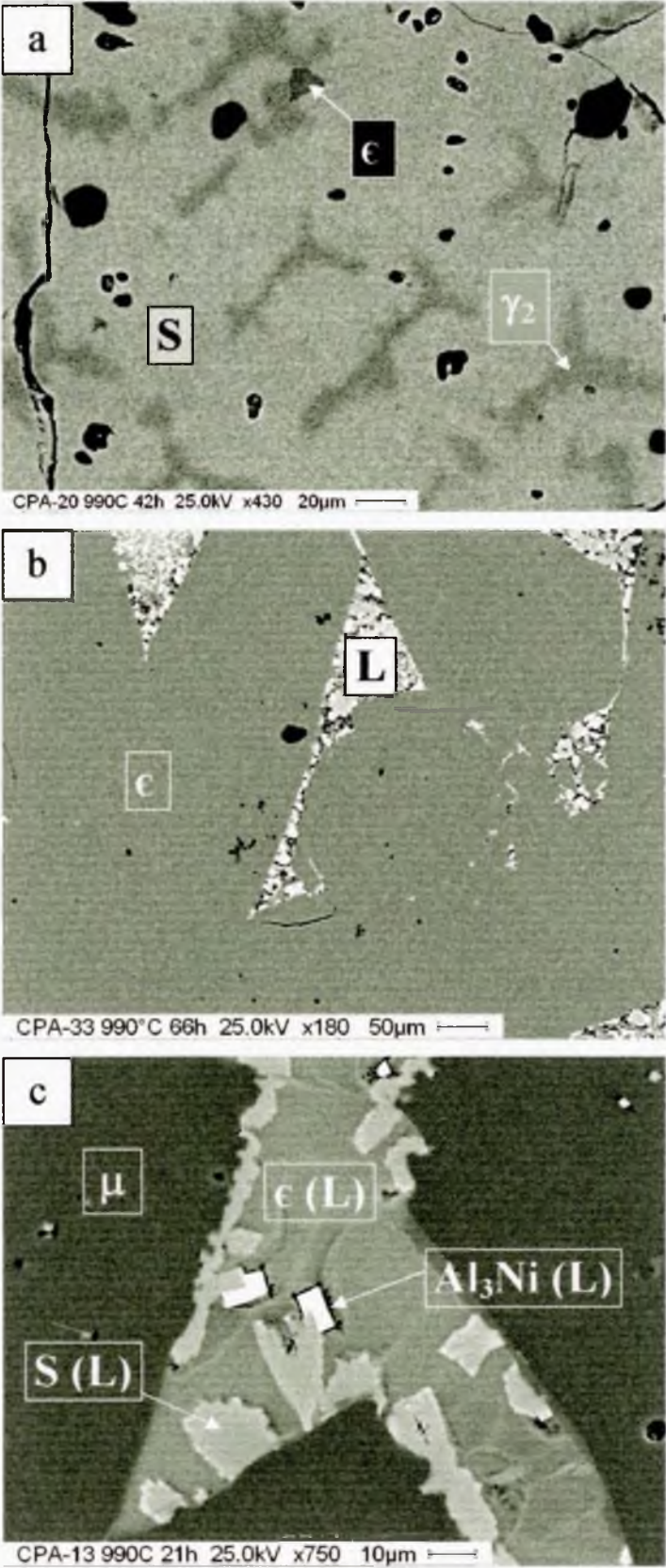
Rys. 42. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 1020°C:
a) $\text{Al}_{82}\text{Pd}_{2,5}\text{Cr}_{15,5}$, b) $\text{Al}_{60}\text{Pd}_{23}\text{Cr}_{17}$, c) $\text{Al}_{75}\text{Pd}_6\text{Cr}_{19}$.

7.3.2. Trójskładnikowe fazy S i ε w temperaturze 990°C

W temperaturze 990°C zaobserwowano obecność dwóch faz międzymetalicznych. Faza S występuje w niewielkim zakresie wokół $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$. Nieznana dotychczas faza ε została zidentyfikowana w małym obszarze wokół $\text{Al}_{77,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{21}$. Układ był badany powyżej 60 at.% Al. Dwuskładnikowa faza μ rozpuszcza do 0,5 at.% Pd natomiast dwuskładnikowa faza γ_2 do 4 at.% Pd. Faza ciekła L rozciąga się w szerokim obszarze do 10 at.% Cr i do 31 at.% Pd. Potwierdzono obecność równowagi trójfazowej pomiędzy γ_2 , S i ε (rys. 43, 44a) oraz γ_2 , L i β (rys. 43). Potwierdzona eksperymentalnie równowaga pomiędzy ε i L (rys. 43, 44b) oraz μ i L (rys. 43, 44c) wykluczają możliwość wystąpienia równowagi trójfazowej między μ, S i L. Prawdopodobne są natomiast równowagi między μ, ε i L oraz ε, S i L (rys.43). Wyniki niniejszych badań stopów Al-Pd-Cr wygrzewanych w temperaturze 990°C zostały przedstawione w pracy [77].



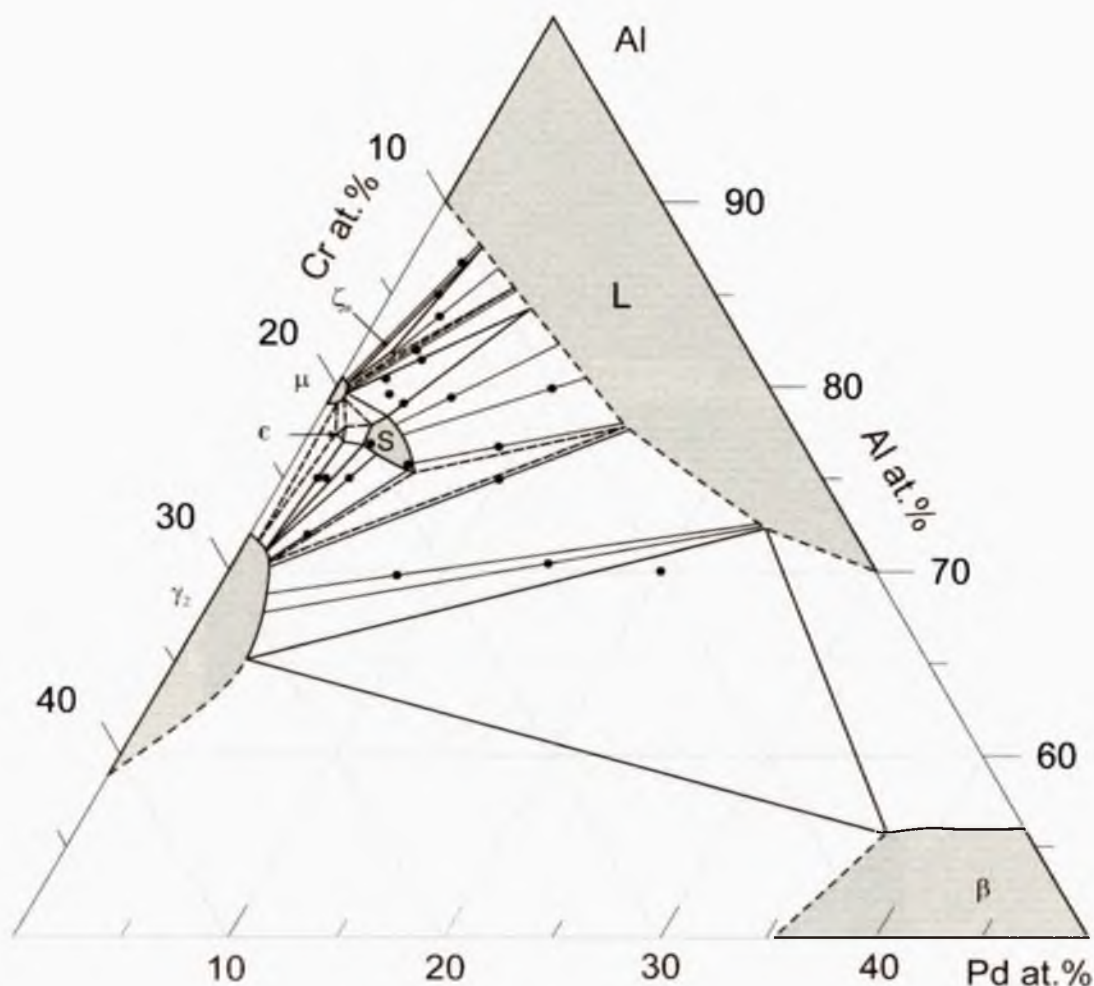
Rys. 43. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 990°C. Przypuszczalne obszary równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.



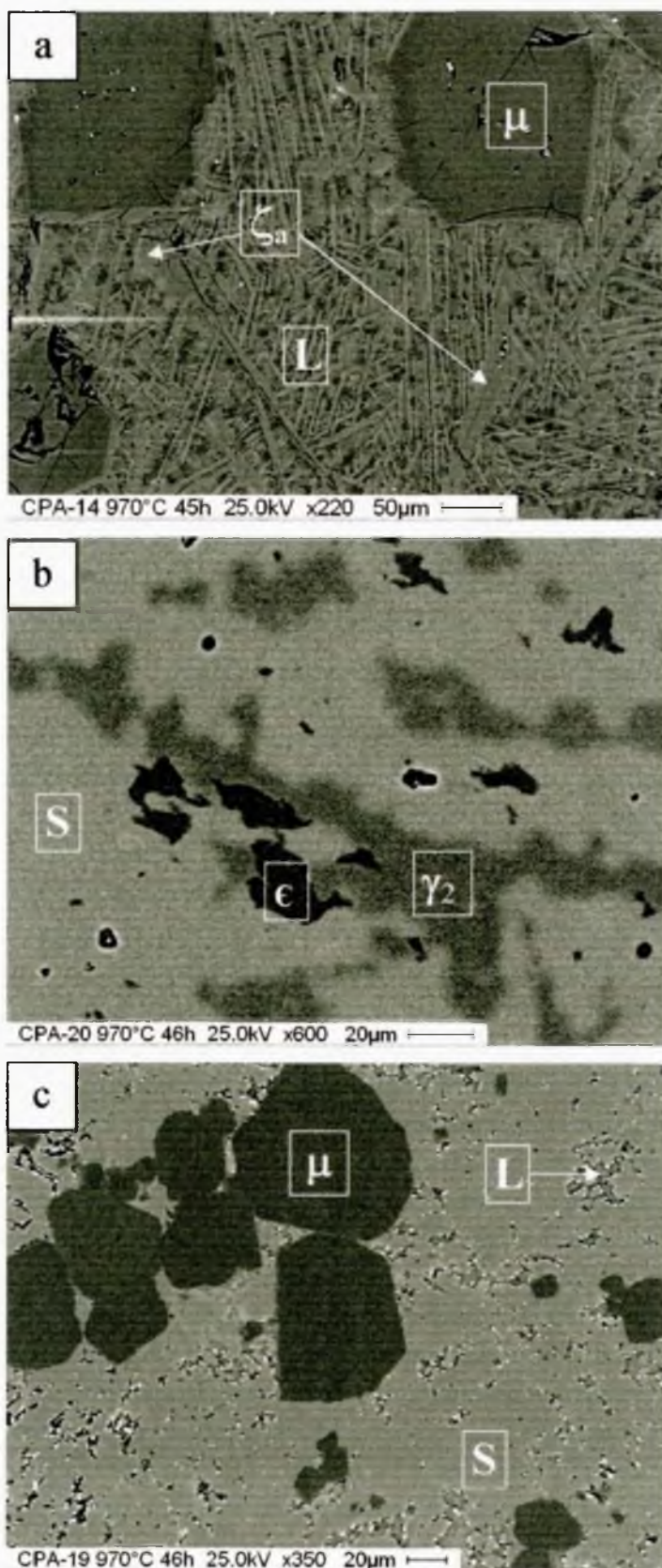
Rys. 44. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 990°C:
a) $\text{Al}_{76}\text{Pd}_3\text{Cr}_{21}$, b) $\text{Al}_{79}\text{Pd}_{2.5}\text{Cr}_{18.5}$, c) $\text{Al}_{82}\text{Pd}_{2.5}\text{Cr}_{15.5}$.

7.3.3. Fazy S, ϵ i ζ_a w temperaturze 970°C

W temperaturze 970°C potwierdzono obecność trzech faz trójskładnikowych (rys. 45). Faza S występuje w nieco większym niż w temperaturze 990°C obszarze wokół $\text{Al}_{79}\text{Pd}_4\text{Cr}_{17}$. Wokół $\text{Al}_{81,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{17}$ w bardzo małym obszarze została odkryta faza ζ_a (rys. 45, 46a). Faza ϵ , podobnie jak w temperaturze 990°C, została odkryta w małym obszarze wokół $\text{Al}_{77,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{21}$ (rys. 45, 46b). Dwuskładnikowe fazy Al-Cr rozpuszczają kolejno: μ - 0,5 at.% Pd, γ_2 - 3,5 at.% Pd. Faza ciekła rozciąga się w obszarze do 9 at.% Cr i do 30 at.% Pd. W odróżnieniu od cięcia izotermicznego w temperaturze 990°C, w temperaturze 970°C przeprowadzone badania potwierdziły obecność równowagi trójfazowej pomiędzy μ , S i L (rys. 45, 46c). Wyniki niniejszych badań stopów Al-Pd-Cr wygrzewanych w temperaturze 970°C zostały przedstawione w pracy [77].



Rys. 45. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 970°C. Przypuszczalne obszary faz oraz równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.

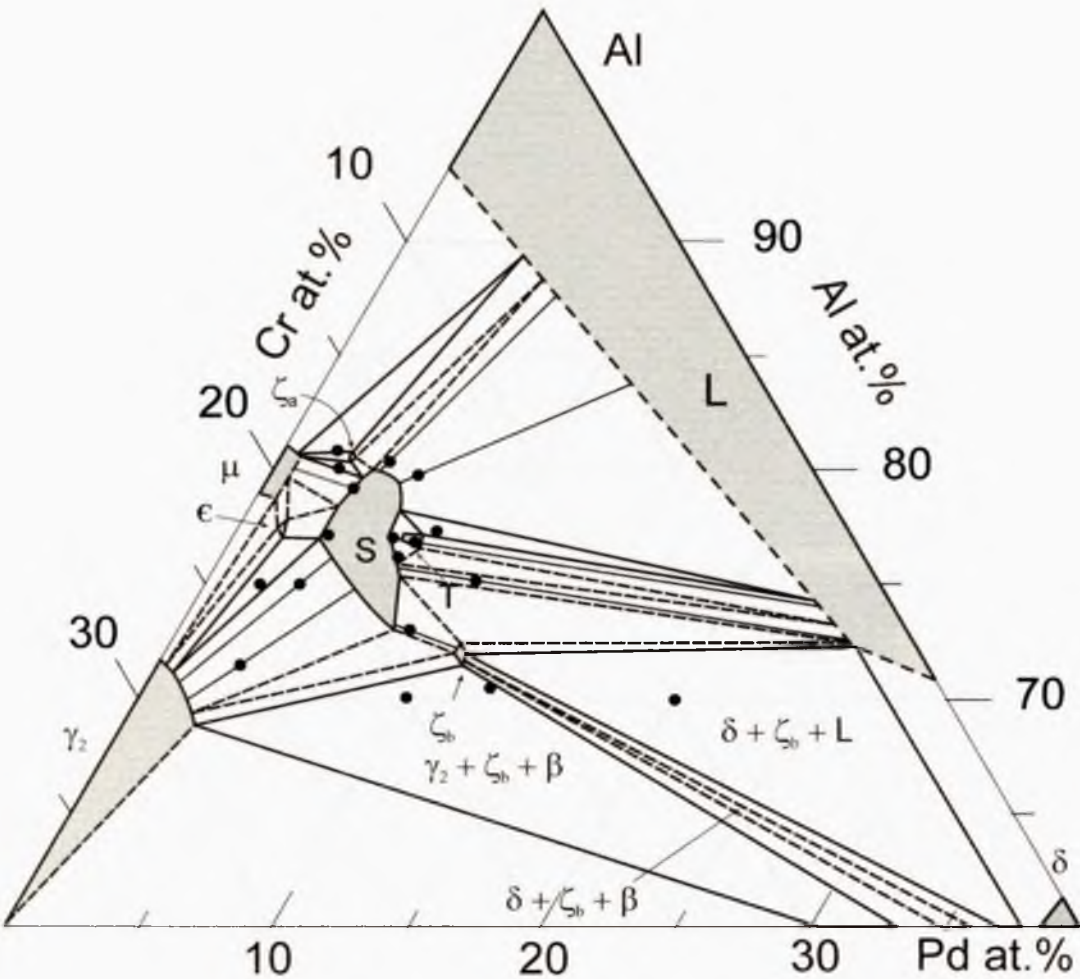


Rys. 46. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyznaczonych w temperaturze 970°C:

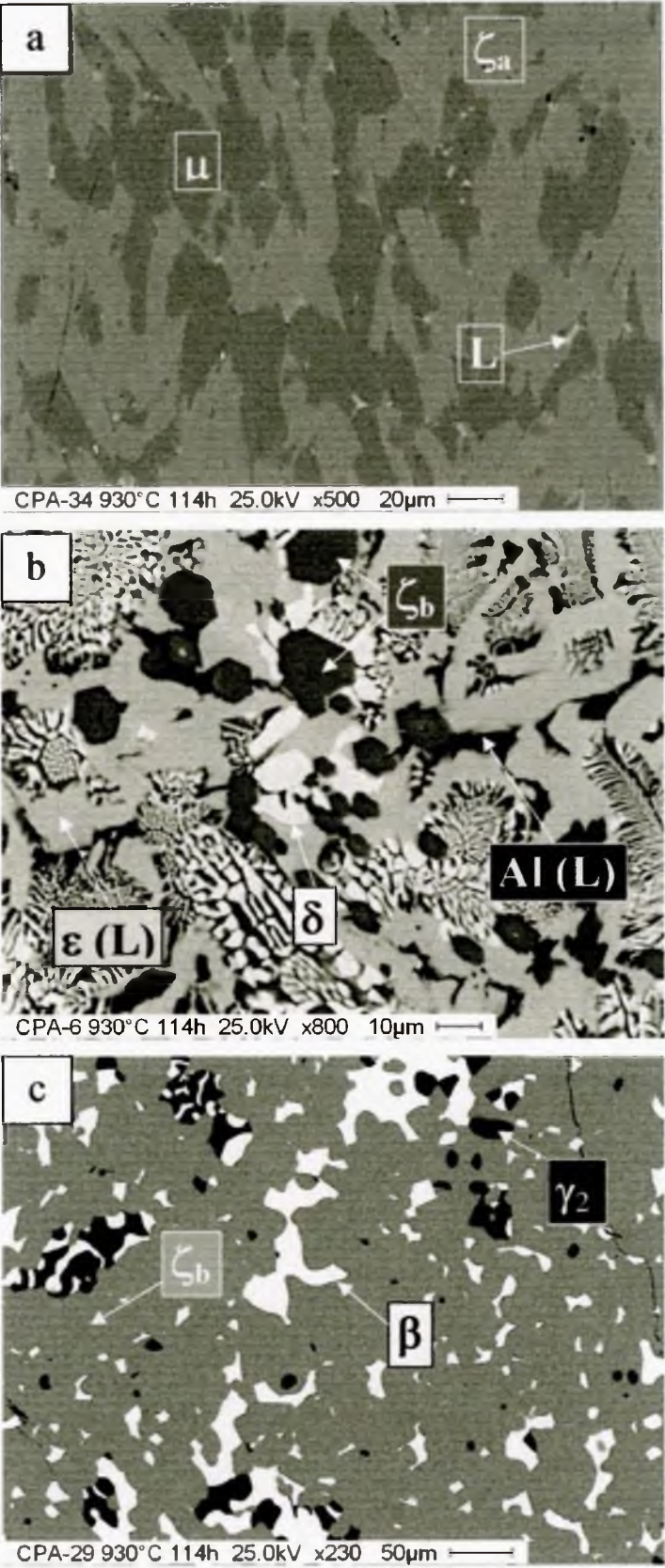
a) $\text{Al}_{87}\text{Pd}_3\text{Cr}_{10}$, b) $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{25}\text{Cr}_{22.5}$, c) $\text{Al}_{81}\text{Pd}_4\text{Cr}_{15}$.

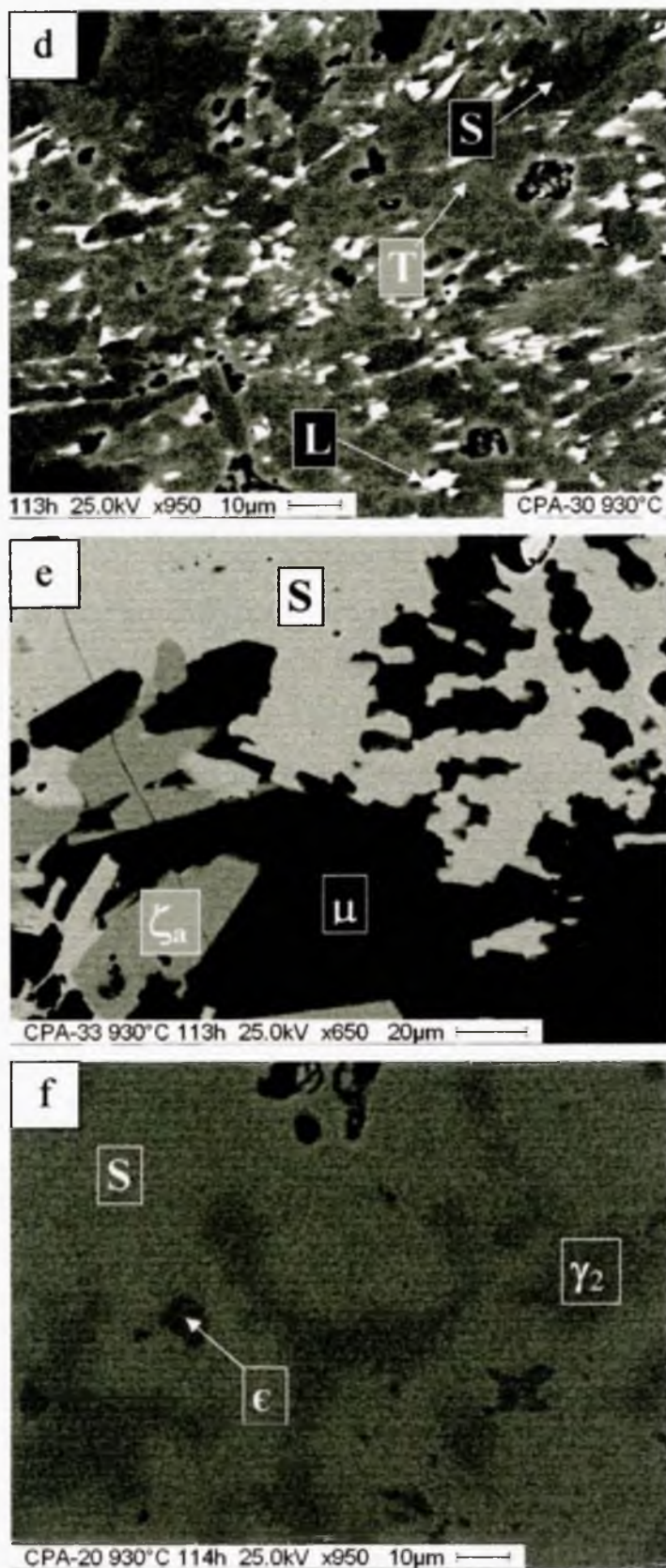
7.3.4. Fazy ζ_a i ζ_b w temperaturze 930°C

W temperaturze 930°C obecnych jest już 5 trójskładnikowych faz międzymetalicznych (rys. 47, 48). Faza ϵ posiadała podobny skład chemiczny jak w temperaturach 990°C i 970°C. W tej temperaturze występują dwie fazy o strukturze należącej do układu heksagonalnego: ζ_a o niższej zawartości Pd krystalizująca w małym obszarze wokół $\text{Al}_{81}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17}$ oraz ζ_b o większej zawartości Pd obserwowana w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{11}\text{Cr}_{17}$. Obszar fazy S należącej do układu rombowego jest znacznie większy niż w wyższych temperaturach i zawiera się pomiędzy $\text{Al}_{80}\text{Pd}_4\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{73}\text{Pd}_8\text{Cr}_{19}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_4\text{Cr}_{19}$ i $\text{Al}_{77}\text{Pd}_6\text{Cr}_{17}$. W pobliżu obszaru fazy S w próbkach zawierających nieco więcej Pd została odkryta faza T, również o strukturze należącej do układu rombowego. Występuje ona w małym obszarze wokół $\text{Al}_{77}\text{Pd}_7\text{Cr}_{16}$. Dwuskładnikowa faza μ rozpuszcza w sobie około 0,5 at.% Pd natomiast dwuskładnikowa faza γ_2 rozpuszcza do 3 at.% Pd. Także dwuskładnikowa faza $\delta\text{-Al}_3\text{Pd}_2$ jest obecna w tej temperaturze (topnieje w temperaturze 952°C). Faza ciekła występuje w obszarze do 7 at.% Cr i 28 at.% Pd. Badania potwierdziły równowagę pomiędzy μ , ζ_a i L (rys. 48a), w odróżnieniu od cięcia izotermicznego w temperaturze 970°C, gdzie występuje równowaga między μ , S i L (rys. 46c). Faza ζ_b występuje w równowadze dwufazowej z fazą S oraz w równowadze trójfazowej z fazami δ i L (rys. 48b) a ponadto z fazami γ_2 i β (rys. 48c). Faza T występuje w równowadze trójfazowej z fazami S i L (rys. 48d). Wyniki niniejszych badań stopów Al-Pd-Cr wygrzewanych w temperaturze 930°C zostały przedstawione w pracy [77].



Rys. 47. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 930°C. Przypuszczalne obszary faz oraz równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.



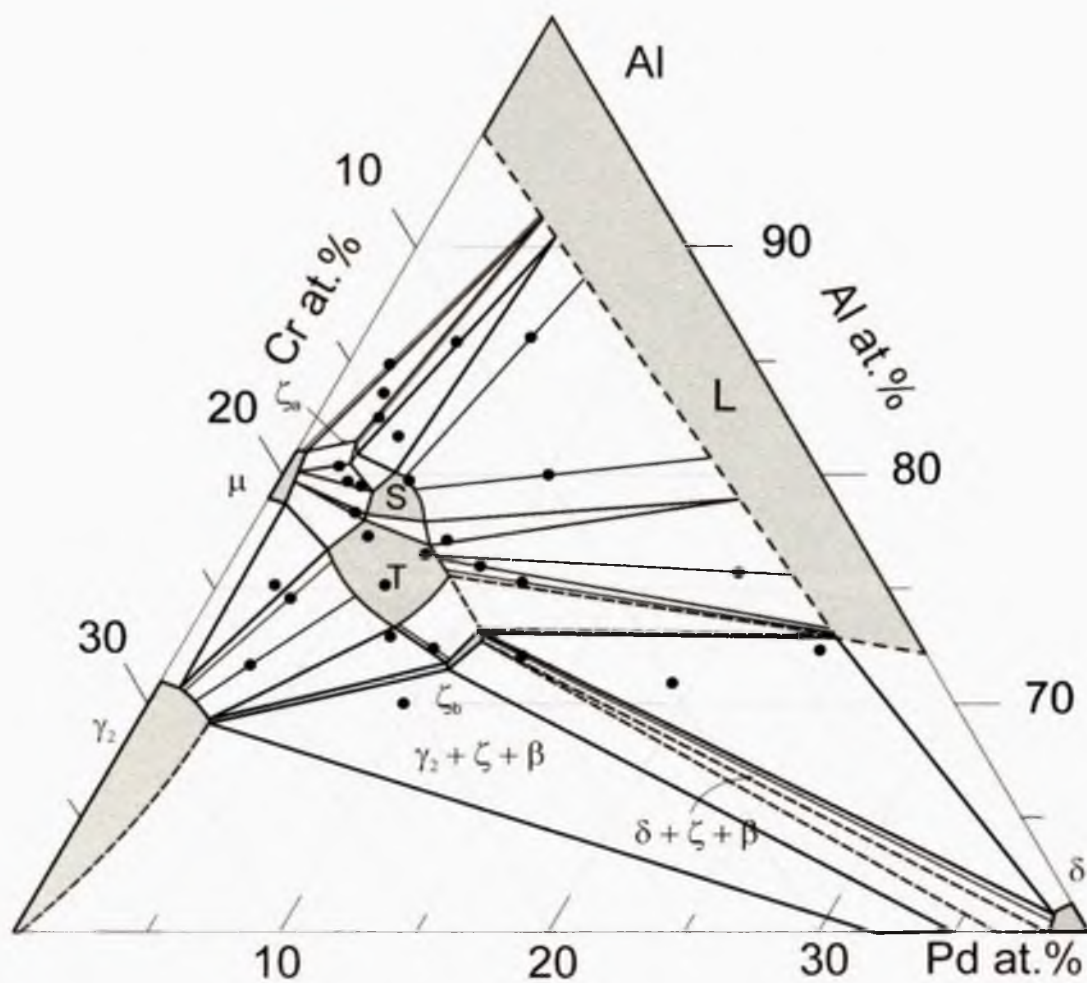


Rys. 48. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 930°C:

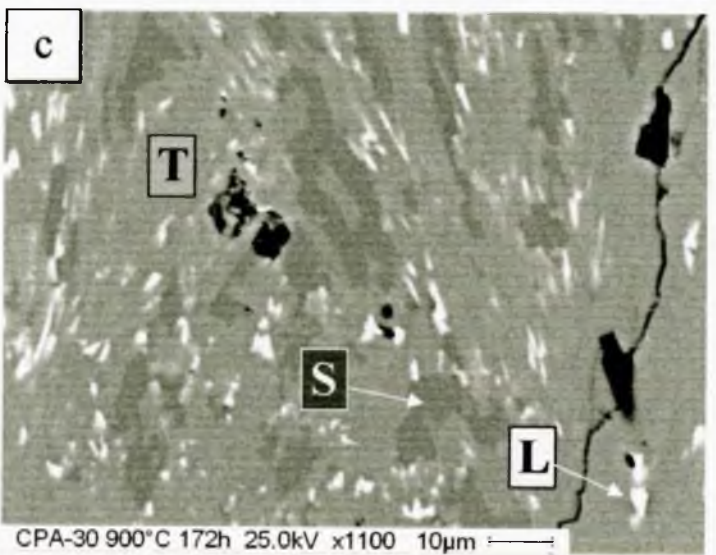
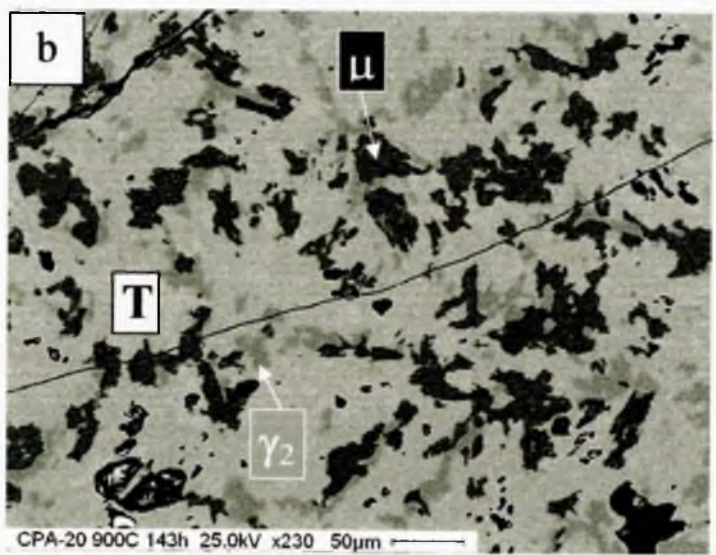
a) $\text{Al}_{80,3}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17,5}$, b) $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{14}\text{Cr}_{1,5}$, c) $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{23}\text{Cr}_6$, d) $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{7,5}\text{Cr}_{15,5}$, e) $\text{Al}_{79}\text{Pd}_{2,5}\text{Cr}_{18,5}$, f) $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{2,5}\text{Cr}_{22,5}$.

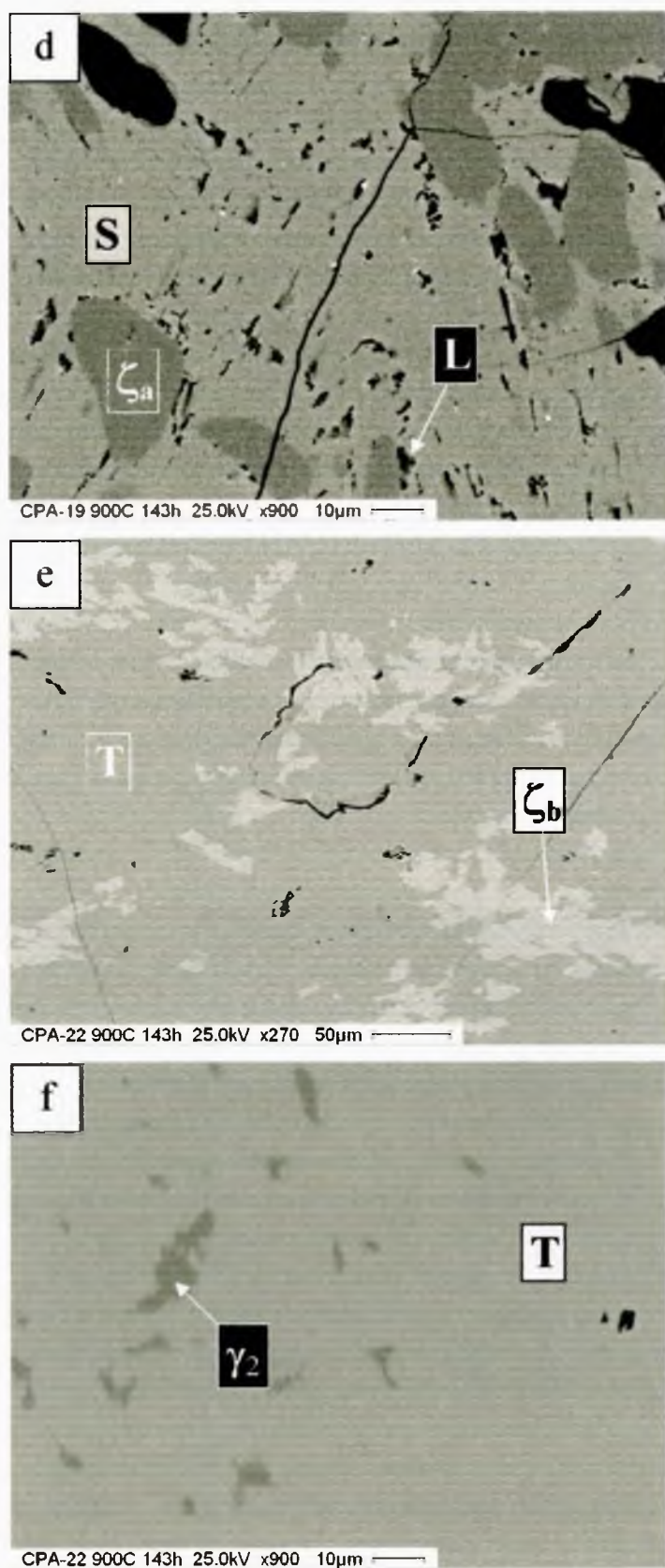
7.3.5. Faza T w temperaturze 900°C

W temperaturze 900°C nie występuje już trójskładnikowa, wysokotemperaturowa faza ϵ , natomiast obserwowano pozostałe cztery fazy trójskładnikowe (rys. 49, 50). Faza T zajmuje szeroki obszar pomiędzy $\text{Al}_{73,5}\text{Pd}_{7,5}\text{Cr}_{19}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_4\text{Cr}_{19}$ i $\text{Al}_{76}\text{Pd}_8\text{Cr}_{16}$. Znaczna część tego obszaru w temperaturze 930°C należała do fazy S (rys. 47). W oparciu o przeprowadzone kompleksowe badania stwierdzono przemianę fazy T w fazę S wraz ze wzrostem temperatury (rys. 51, 52). Faza S zajmuje znacznie mniejszy niż w temperaturze 930°C obszar, który zawiera się między $\text{Al}_{80}\text{Pd}_4\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$ i $\text{Al}_{78}\text{Pd}_6\text{Cr}_{16}$, a więc w obszarze o nieco większej zawartości Al niż w przypadku fazy T. Obszary faz ζ_a i ζ_b są nieco większe niż w temperaturze 930°C. Faza ζ_a krystalizuje w obszarze wokół $\text{Al}_{81}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17}$ a faza ζ_b krystalizuje w pobliżu $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{17}$. Przeprowadzone badania wykazały iż w temperaturze 900°C występują równowagi pomiędzy fazami μ , S i T (rys. 50a) oraz fazami μ , T i γ_2 (rys. 50b). Pozostałe równowagi fazowe są takie same jak w temperaturze 930°C. Dwuskładnikowa faza μ rozpuszcza ~0,5 at.% Pd, podobnie jak w wyższych temperaturach. Druga dwuskładnikowa faza γ_2 wykazuje rozpuszczalność do około 3 at.% Pd. Dwuskładnikowa faza $\delta\text{-Al}_3\text{Pd}_2$ jest również obecna w tej temperaturze. Faza ciekła rozciąga się w obszarze do 5 at.% Cr i do 27 at.% Pd.

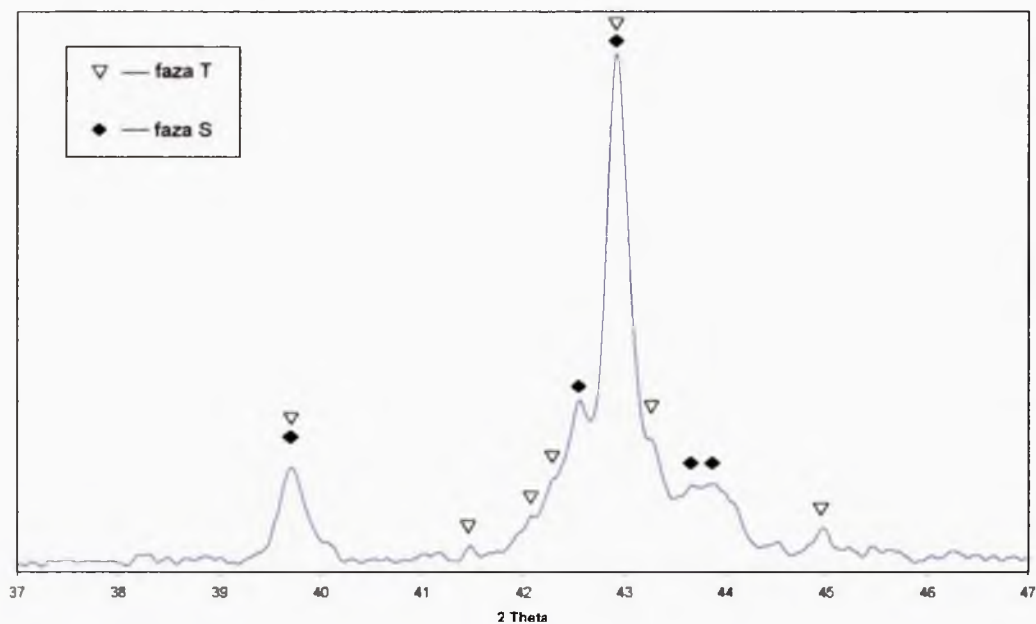


Rys. 49. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 900°C. Przypuszczalne obszary faz oraz równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.

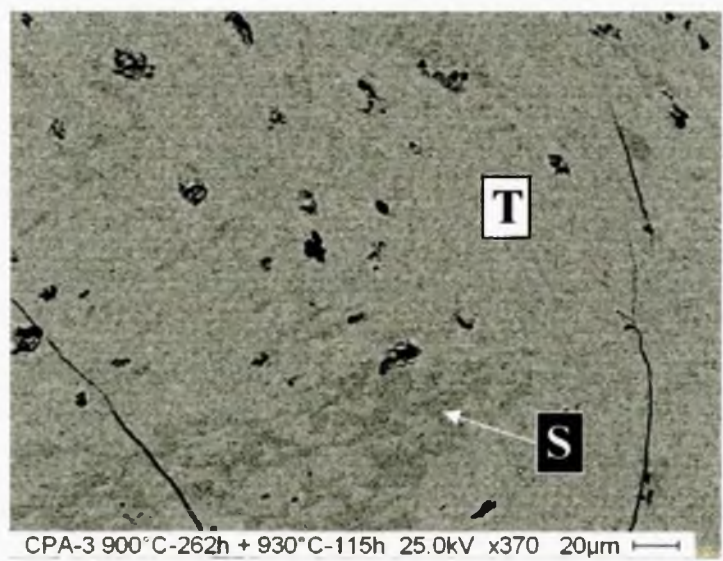




Rys. 50. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 900°C:
a) $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$, b) $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{2.5}\text{Cr}_{22.5}$, c) $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{7.5}\text{Cr}_{15.5}$, d) $\text{Al}_{81}\text{Pd}_4\text{Cr}_{15}$, e, f) $\text{Al}_{73}\text{Pd}_8\text{Cr}_{19}$
(różne obszary próbki).



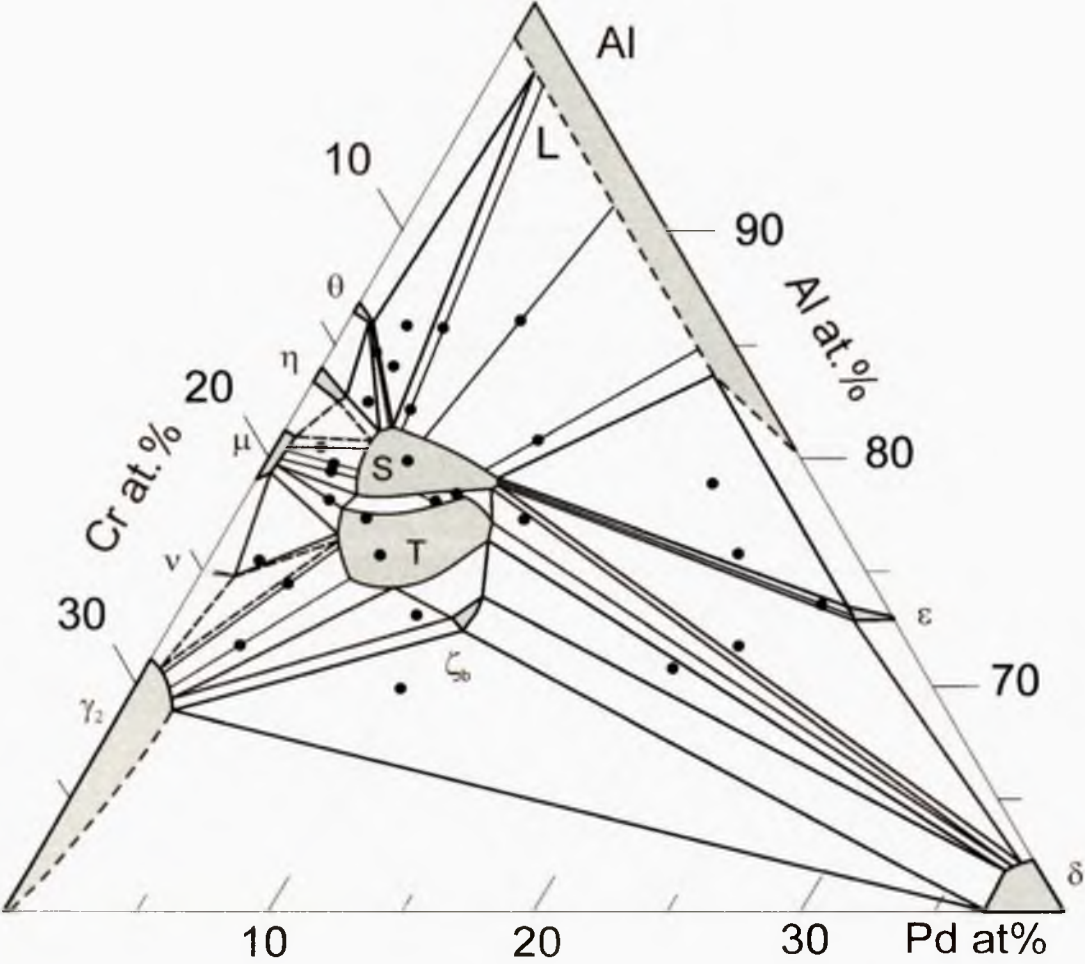
Rys. 51. Rentgenogram stopu $\text{Al}_{75}\text{Pd}_7\text{Cr}_{18}$ wyżarzanego w temperaturze 900°C a następnie w temperaturze 930°C . W temperaturze 900°C całą objętość próbki zajmuje faza T. Po wyżarzeniu próbki w temperaturze 930°C można zaobserwować pojawienie się refleksów charakterystycznych dla fazy S.



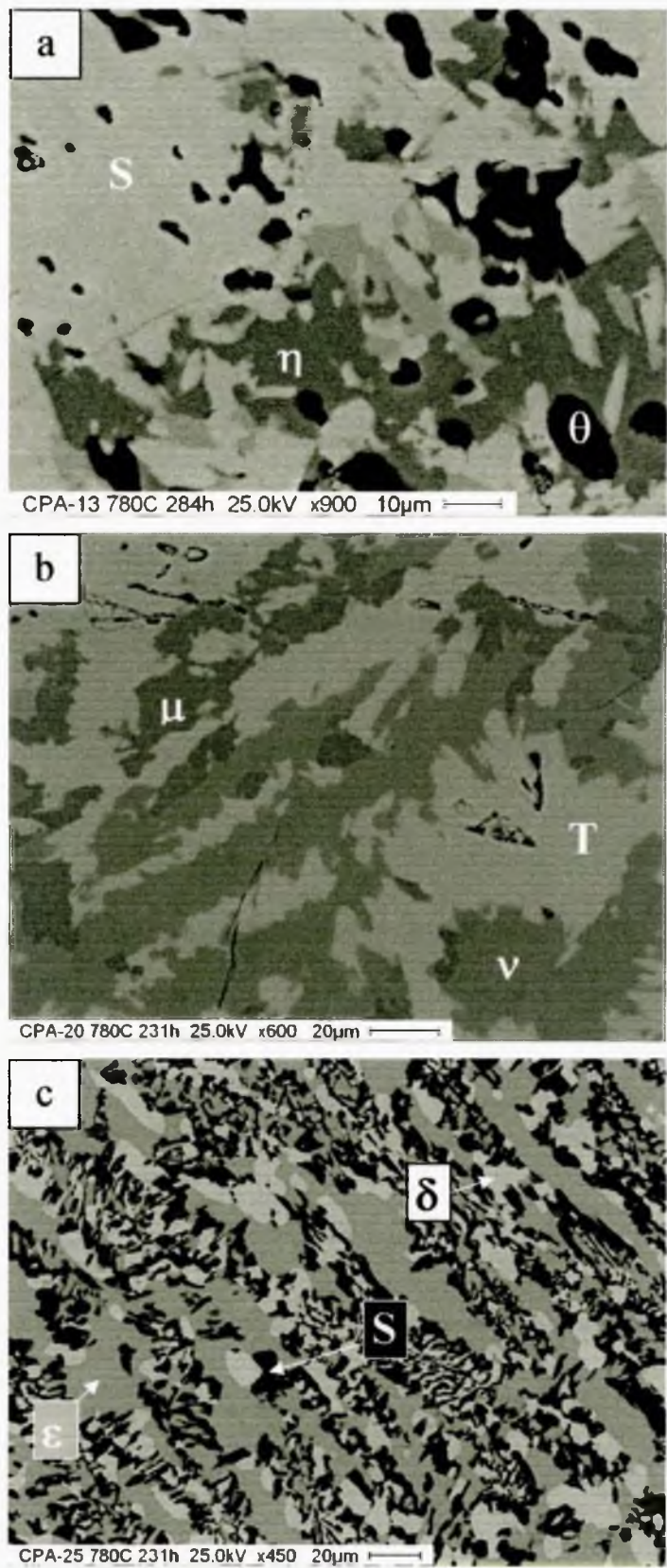
Rys. 52. Mikrostruktura stopu $\text{Al}_{75}\text{Pd}_7\text{Cr}_{18}$ wyżarzanego w temperaturze 900°C a następnie w temperaturze 930°C . Widoczne wydzielanie fazy S w postaci ciemnych obszarów. Czarne obszary to pory.

7.3.6. Równowagi pomiędzy fazami w temperaturze 780°C

W temperaturze 780°C stwierdzono obecność trzech faz trójskładnikowych (rys. 53). Obszar fazy T jest większy niż w wyższych temperaturach i rozciąga się pomiędzy $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{13}$ i $\text{Al}_{74}\text{Pd}_7\text{Cr}_{19}$. W pobliżu tej fazy, w obszarze o nieco większej zawartości Al krystalizuje faza S. Obszar tej fazy rozciąga się między $\text{Al}_{82}\text{Pd}_4\text{Cr}_{14}$, $\text{Al}_{79}\text{Pd}_4\text{Cr}_{17}$ i $\text{Al}_{79}\text{Pd}_9\text{Cr}_{12}$, a więc również jest znacznie większy niż w wyższych temperaturach. Faza ζ_a nie występowała w tej temperaturze, z kolei faza ζ_b była obserwowana w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{11}\text{Cr}_{16}$. Obszar, który w wyższych temperaturach zajmowała faza ζ_a w temperaturze 780°C należy do równowagi trójfazowej między fazami η - θ -S (rys. 54a). Dwuskładnikowa faza ν ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$) jest stabilna w tej temperaturze (rys. 53, 54b). Dwuskładnikowa faza μ rozpuszcza do 0,5 at.% Pd, rozpuszczalność dwuskładnikowej fazy γ_2 zmniejszyła się do 2 at.% Pd. Pozostałe dwuskładnikowe fazy Al-Cr, czyli θ , η i ν rozpuszczają tylko 1 at.% Pd. Dwie dwuskładnikowe fazy Al-Pd: ϵ - Al_3Pd oraz δ - Al_3Pd_2 są stabilne w tej temperaturze (rys. 54c). Rozpuszczalność tych faz wynosi do 2 at.% Cr. Faza ciekła rozciąga się w obszarze do 1,5 at.% Cr i do 19 at.% Pd.



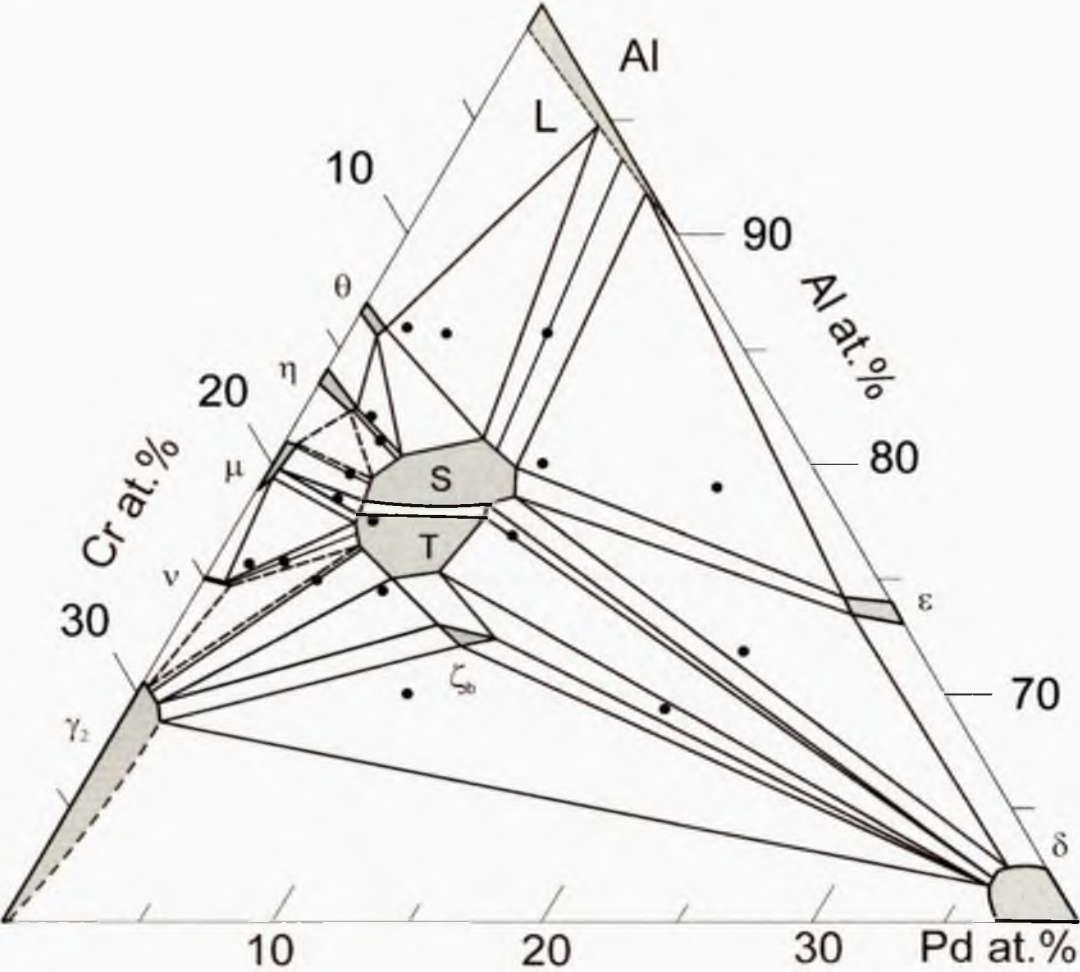
Rys. 53. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 780°C. Przypuszczalne obszary faz oraz równowag fazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych.



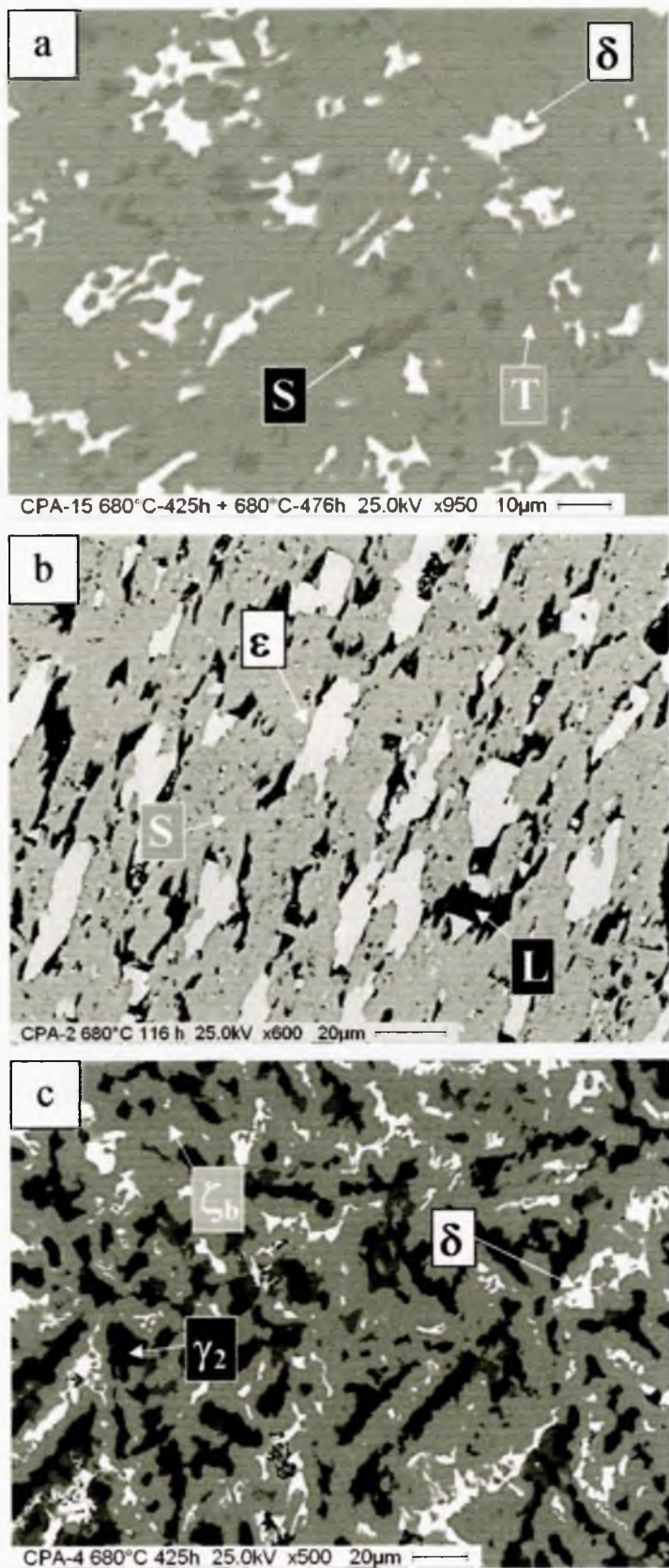
Rys. 54. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 780°C:
a) $\text{Al}_{82}\text{Pd}_{2.5}\text{Cr}_{15.5}$, b) $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{2.5}\text{Cr}_{22.5}$, c) $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{22}\text{Cr}_6$.

7.3.7. Równowagi pomiędzy fazami w temperaturze 680°C

W temperaturze 680°C równowagi fazowe są takie same jak w temperaturze 780°C (rys. 55, 56). Obszar fazy ζ_b rozciągający się pomiędzy $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{17}$ i $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{12}\text{Cr}_{15}$ jest nieco większy niż w temperaturach 780°C i 900°C. Faza T zajmuje obszar pomiędzy $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{13}$ i $\text{Al}_{75}\text{Pd}_7\text{Cr}_{18}$. Faza S została zidentyfikowana w podobnym obszarze jak w temperaturze 780°C, zawierającym się pomiędzy $\text{Al}_{81}\text{Pd}_7\text{Cr}_{12}$, $\text{Al}_{79}\text{Pd}_4\text{Cr}_{17}$ i $\text{Al}_{78}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{12}$. W odróżnieniu od cięcia izotermicznego w temperaturze 900°C nie zaobserwowano równowagi pomiędzy fazami ζ_b , γ_2 i β (rys. 49) lecz – podobnie jak w temperaturze 780°C – równowagę pomiędzy fazami ζ_b , γ_2 i δ (rys. 55). Faza μ rozciąga się w kierunku trójskładnikowym do 0,5 at.% Pd, podczas gdy fazy η i γ_2 do 2 at.% Pd a fazy θ i ν do 1 at.% Pd. Dwuskładnikowe fazy Al-Pd ϵ i δ rozpuszczają w tej temperaturze kolejno do 2 i 3 at.% Cr. Faza ciekła rozciąga się w obszarze do 1 at.% Cr i do 10 at.% Pd.



Rys. 55. Częściowy diagram fazowy Al-Pd-Cr w temperaturze 680°C. Przypuszczalne obszary faz oraz połączenia międzyfazowe przedstawiono za pomocą linii przerywanych.



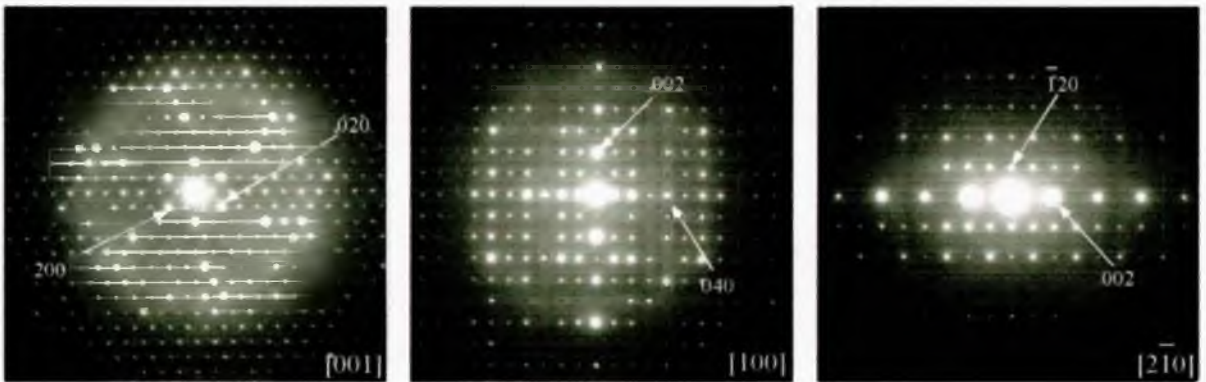
Rys. 56. Mikrostruktura stopów Al-Pd-Cr wyżarzanych w temperaturze 680°C:

a) $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{13}$, b) $\text{Al}_{80}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{10}$, c) $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{20}$.

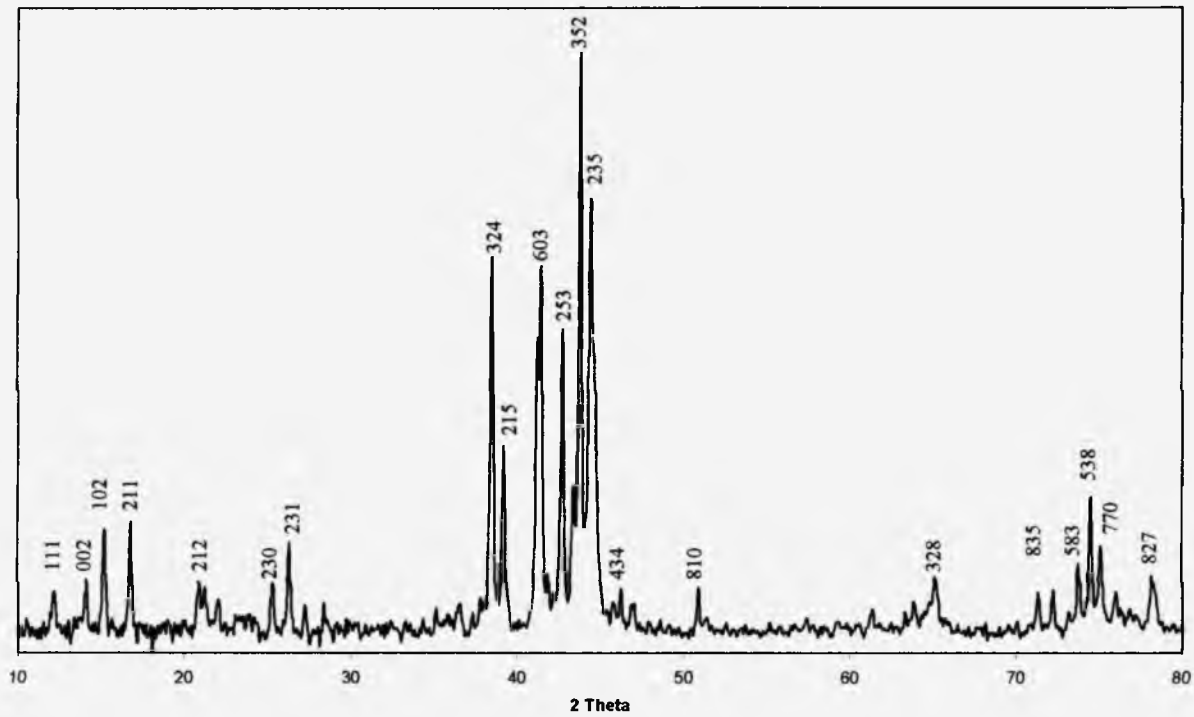
7.4. Charakterystyka trójskładnikowych faz układu Al-Pd-Cr

7.4.1. Trójskładnikowe fazy ζ_a i ζ_b

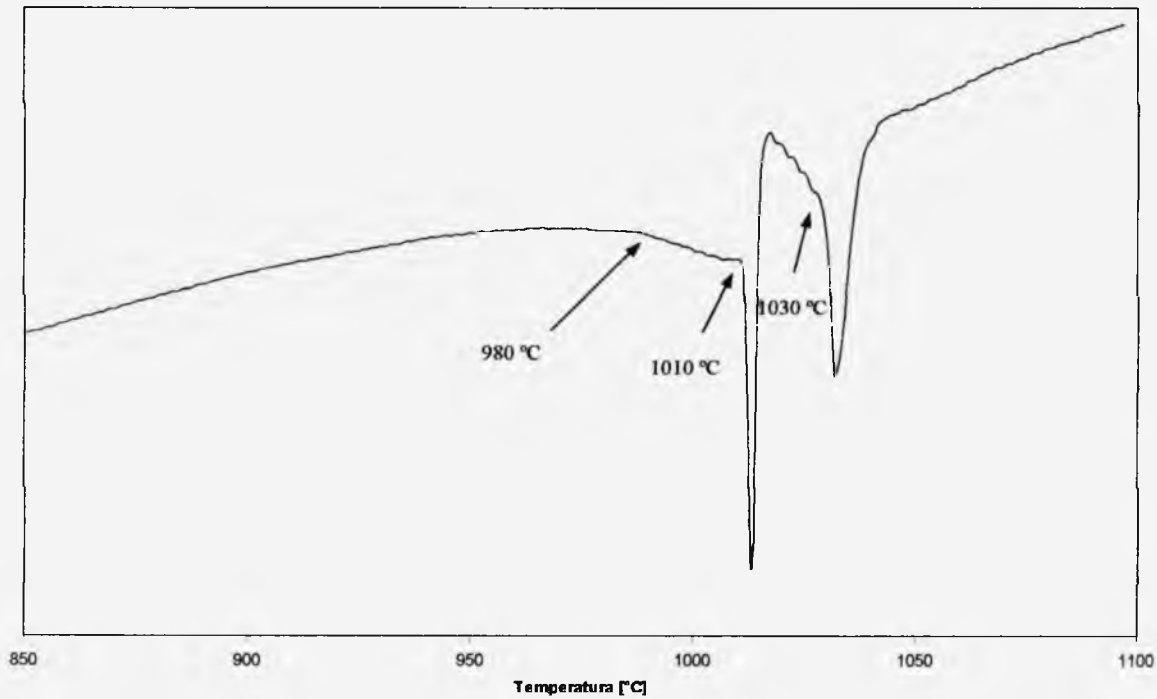
W temperaturze 900°C w małym obszarze składu chemicznego wokół $\text{Al}_{81}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17}$ odkryto trójskładnikową fazę międzymetaliczną. Badania wykonane za pomocą dyfrakcji elektronowej wykazały, iż faza ta posiada strukturę należącą do układu heksagonalnego o parametrach sieci $a = 1,77 \text{ nm}$ i $c = 1,25 \text{ nm}$ (rys. 57). Struktura o podobnych parametrach została wcześniej zaobserwowana przez B. Grushko i in. w układach Al-Cu-Cr [52, 70] i Al-Ni-Cr, będącym przedmiotem niniejszej rozprawy [51, 69], gdzie została oznaczona jako ζ . Również rentgenowska analiza fazowa ujawniła podobieństwo trójskładnikowej fazy Al-Pd-Cr do fazy ζ z układów Al-Cu-Cr i Al-Ni-Cr, niewielkie różnice wystąpiły tylko w intensywności odpowiednich refleksów (rys. 58).



Rys. 57. Elektronogramy fazy ζ_a wzdłuż kierunków $[001]$ (a), $[100]$ (b) oraz $[2\bar{1}0]$ (c)

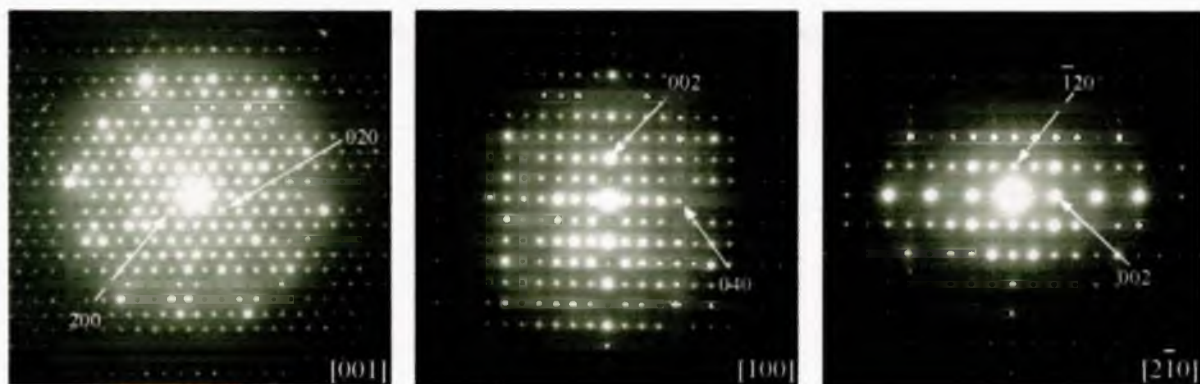


Rys. 58. Dyfraktogram rentgenowski fazy ζ_a .

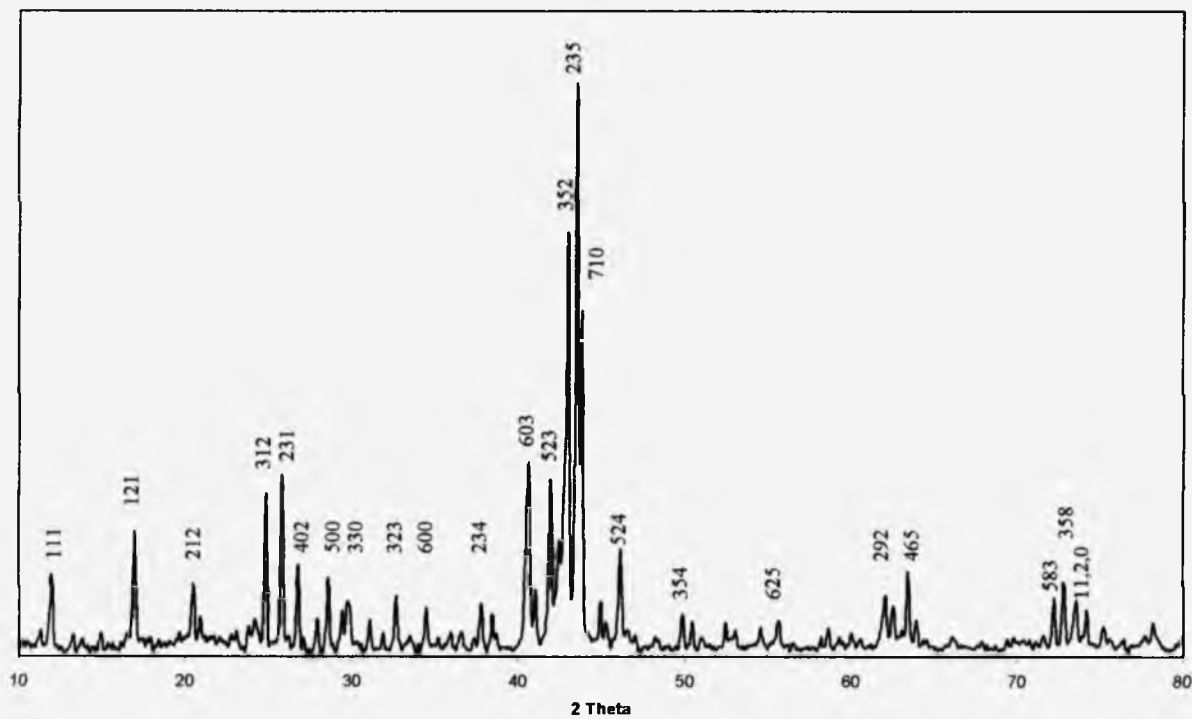


Rys. 59. Krzywa DTA dla stopu $\text{Al}_{81}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17}$ zawierającej fazę ζ_a . Efekt powstały przy stopieniu tej fazy w temperaturze $\sim 980^\circ\text{C}$ jest bardzo słaby. Dwa silne efekty wskazują kolejno na temperatury topnienia faz ϵ (1010°C) oraz μ ($\sim 1030^\circ\text{C}$), które występują w tej próbce powyżej temperatury 980°C .

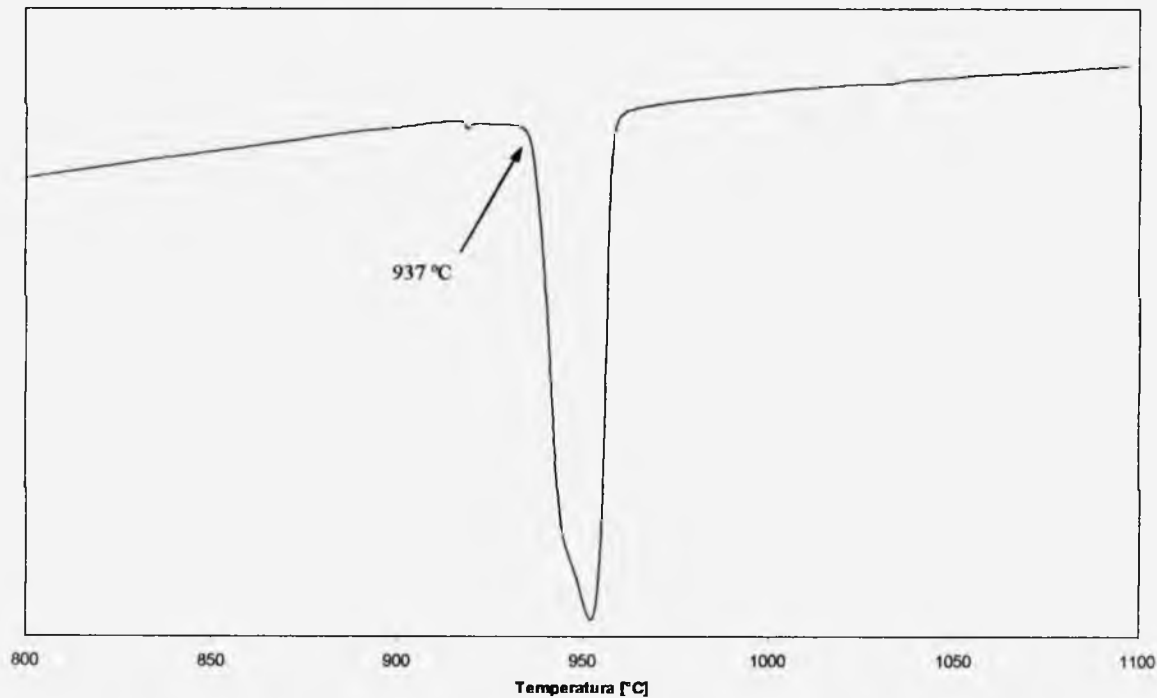
Zaskakująco podobna struktura z bardzo zbliżonymi parametrami sieci została wykryta w małym obszarze składu chemicznego wokół $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{17}$. Elektronogramy obu faz wykazują różnice w intensywności niektórych refleksów (porównać rys. 57 i rys. 60), natomiast refleksy na rentgenogramach różnią się intensywnością i są wobec siebie przesunięte (rys. 58 i rys. 61). Obszary składów chemicznych obu faz są rozdzielone przez całkiem szeroką lukę, wewnątrz której występują inne fazy (rys. 47, 49). Widoczna jest również różnica w ich temperaturach występowania: faza o niższej zawartości Pd topi się w temperaturze $\sim 980^\circ\text{C}$ (rys. 59) i jest niestabilna w temperaturze 780°C oraz poniżej tej temperatury. Faza o wyższej zawartości Pd występuje w zakresie temperatur od 937°C do co najmniej 680°C , najniższej badanej temperatury (rys. 62). Aby podkreślić ich wzajemne podobieństwo i podobieństwo do wyżej wymienionych faz ζ występujących w stopach zawierających Cu i Ni, faza o mniejszej zawartości Pd została oznaczona jako ζ_a , zaś faza o wyższej zawartości Pd - jako ζ_b . Rentgenogramy obu faz zostały wyświadczone (tablica 16, 17).



Rys. 60. Elektronogramy fazy ζ_b wzdłuż kierunków [001] (a), [100] (b) oraz $[2\bar{1}0]$ (c)



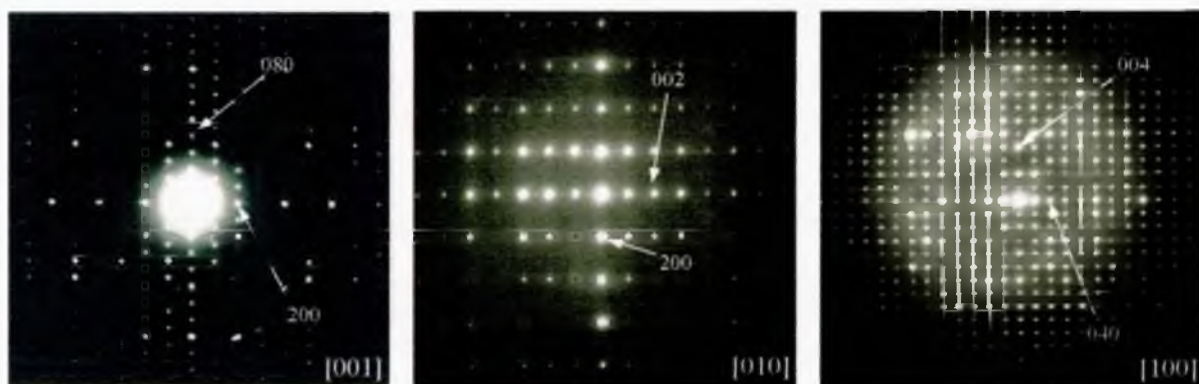
Rys. 61. Dyfraktogram rentgenowski fazy ζ_b .



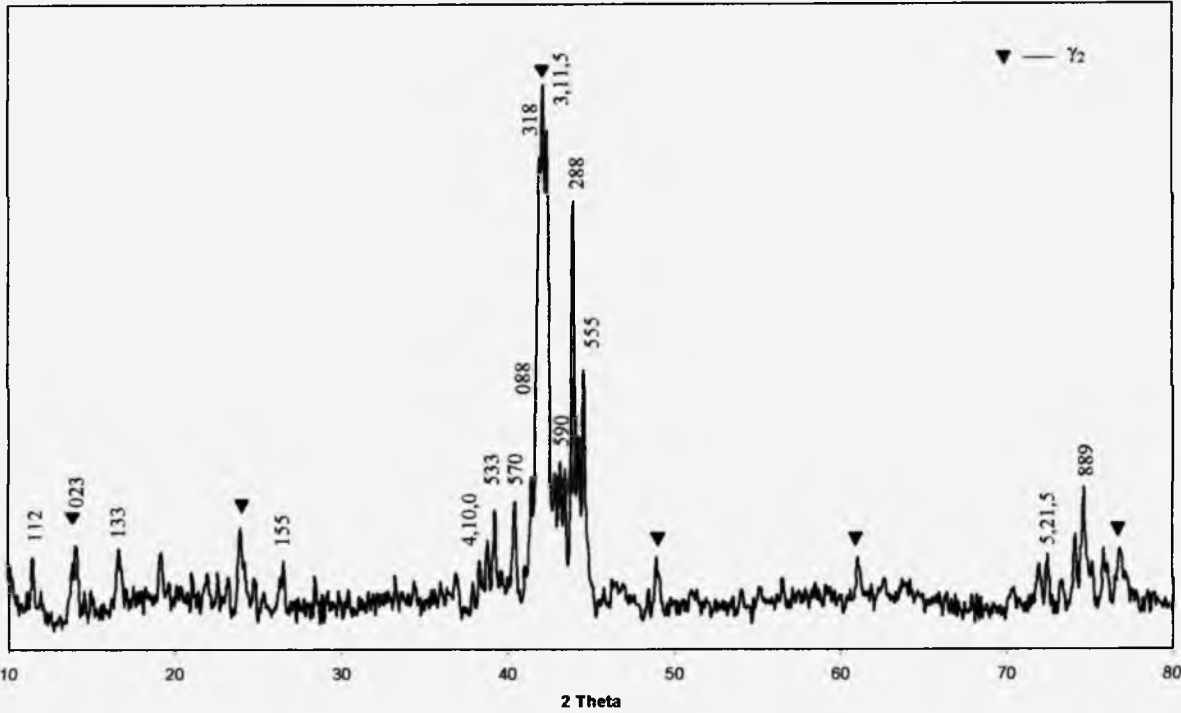
Rys. 62. Krzywa DTA dla próbki zawierającej fazę ζ_b . Silny efekt w temperaturze $\sim 937^{\circ}\text{C}$ powstał podczas stopienia fazy.

7.4.2. Trójskładnikowa faza ϵ

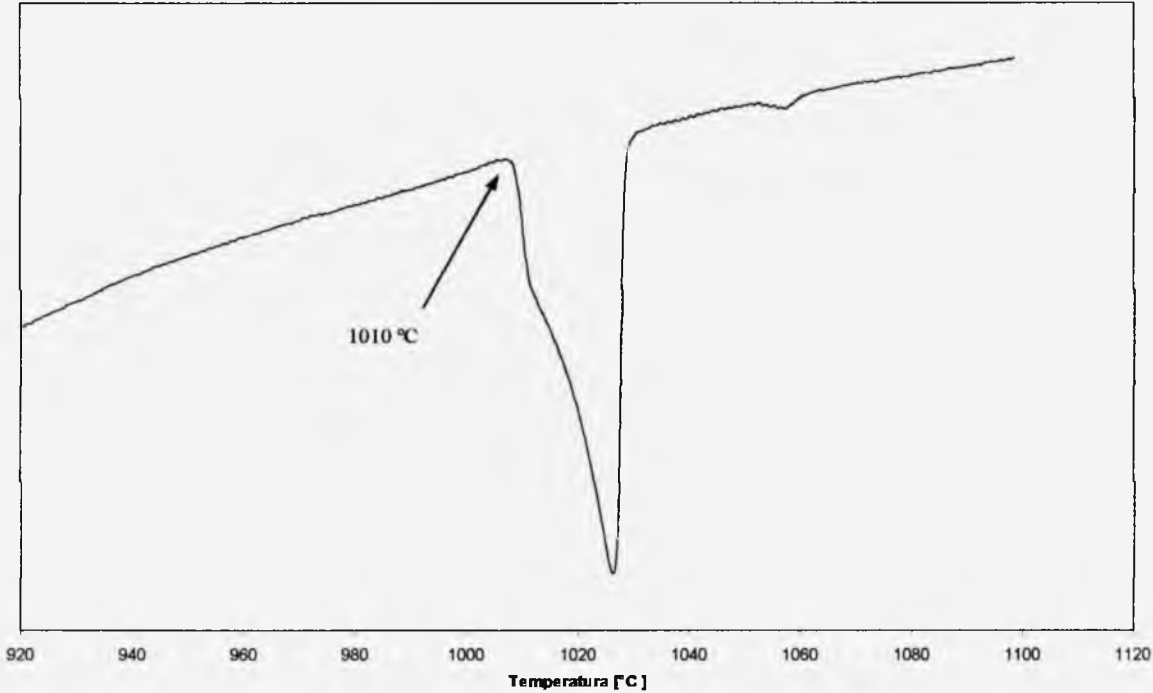
W pobliżu dwuskładnikowego układu Al-Cr w obszarze o nieco mniejszej zawartości Al od fazy μ znaleziona została następna trójskładnikowa faza międzymetaliczna. Faza ta krystalizuje w niewielkim obszarze składu chemicznego wokół $\text{Al}_{77,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{21}$. Obecność tej fazy została potwierdzona w niewielkim zakresie temperaturowym: jej temperatura topnienia wynosi około 1010°C (rys. 65) podczas gdy w temperaturze 900°C tej fazy już nie zaobserwowano. Badania próbki wyżarzanej w temperaturze 970°C wykonane za pomocą dyfrakcji elektronowej ujawniły strukturę należącą do układu rombowego o parametrach sieci $a = 1,24 \text{ nm}$, $b = 3,46 \text{ nm}$ i $c = 2,04 \text{ nm}$ (rys. 63). Faza ta wykazuje podobieństwo do fazy ϵ obserwowanej w układzie Al-Ni-Cr, będącym przedmiotem niniejszej rozprawy [51, 69] oraz w układzie Al-Fe-Cr, opisaney w pracy D. Pavlyuchkova i in. [71]. Także dyfraktogram rentgenowski pokazuje to podobieństwo (rys. 64) (tablica 18). W Al-Pd-Cr strukturę tę oznaczono przez ϵ w odróżnieniu od wyżej wymienionych faz ϵ .



Rys. 63. Elektronogramy fazy ϵ wzdłuż kierunków [001] (a), [010] (b) oraz [100] (c)



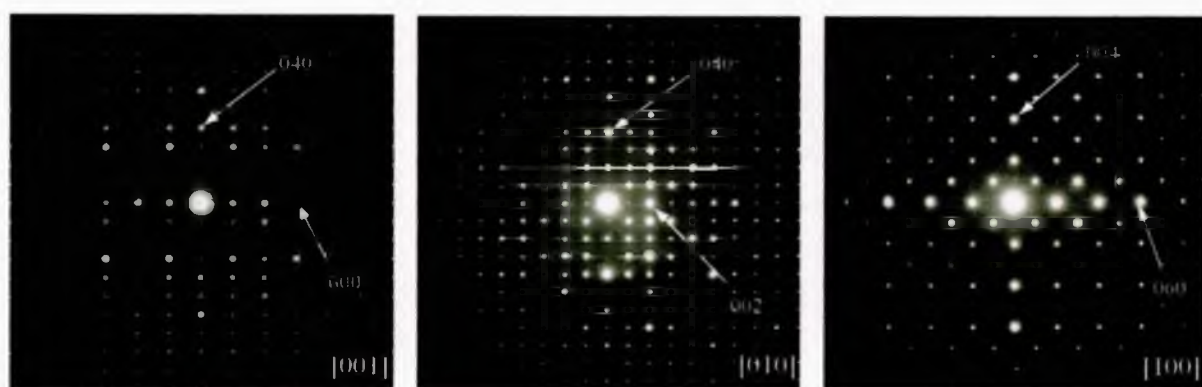
Rys. 64. Dyfraktogram rentgenowski próbki zawierającej fazę ϵ z niewielkim dodatkiem dwuskładnikowej fazy γ_2 . Refleksy należące do fazy γ_2 oznaczono czarnym trójkątem.



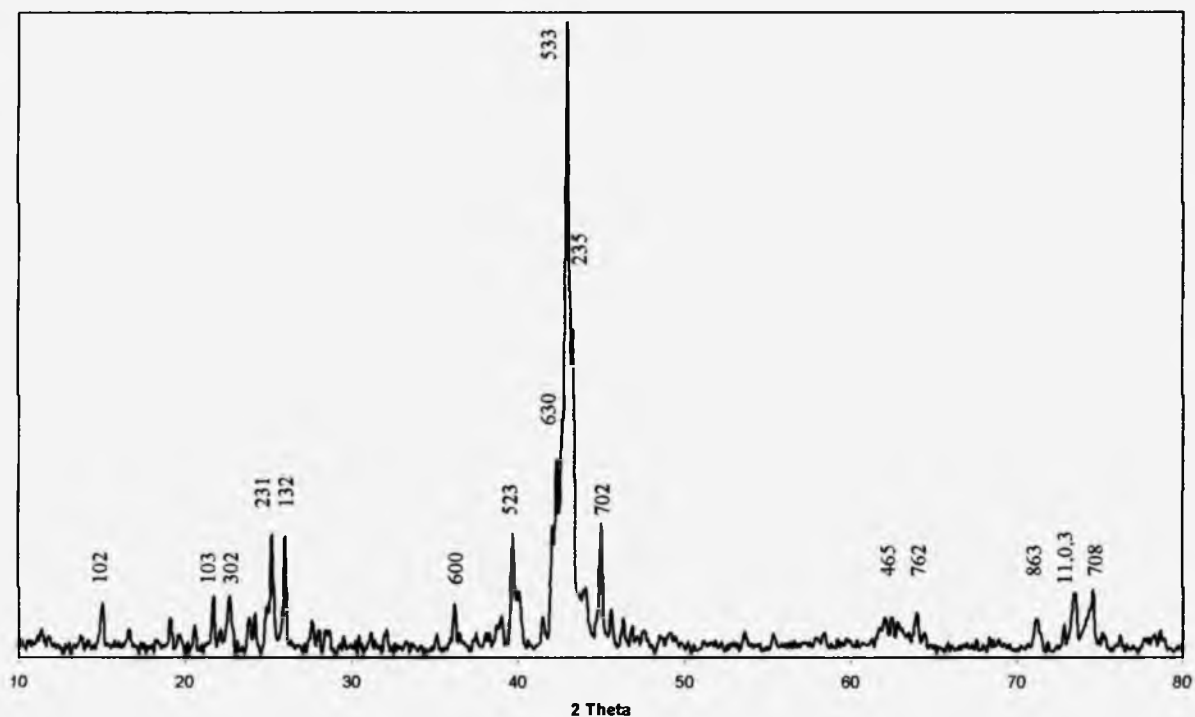
Rys. 65. Krzywa DTA dla próbki zawierającej fazę ϵ . Silny efekt w temperaturze 1010°C powstał podczas stopienia fazy.

7.4.3. Trójskładnikowa faza T

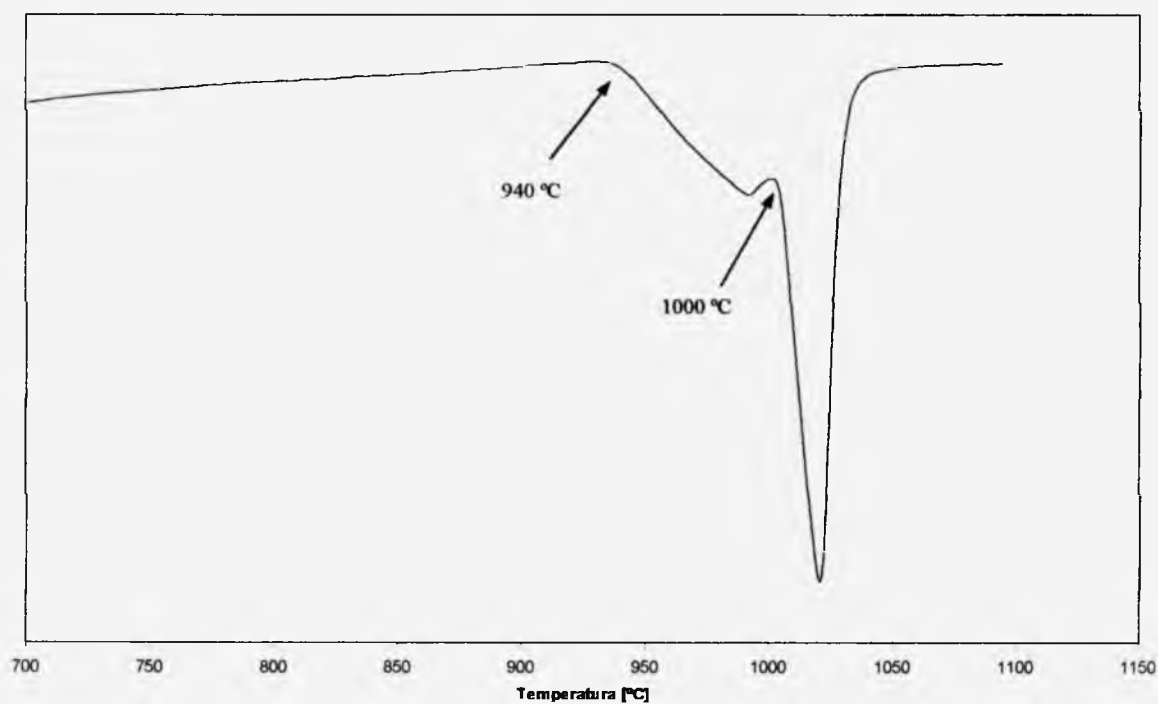
Spośród dwóch opisanych dotychczas w literaturze faz należących do układu rombowego w tych badaniach zaobserwowana została tylko jedna faza. Badania wykonane za pomocą dyfrakcji elektronowej (rys. 66) oraz rentgenowskiej (rys. 67) potwierdziły obecność trójskładnikowej fazy międzymetalicznej $\text{Al}_{75}(\text{Cr}, \text{Pd})_{25}$ zaobserwowanej przez Y. Matsuo i in. [55] i strukturalnie pokrewnej fazie T występującej w stopie Al-Mn [38, 74], obserwowanej także w Al-Mn-Cr przez B. Grushko i in. [72] oraz S. Balanetsky i in. [73]. Faza ta krystalizuje w szerokim obszarze składu chemicznego pomiędzy $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{13}$ i $\text{Al}_{74}\text{Pd}_7\text{Cr}_{19}$. Ze względu na strukturalne podobieństwo do fazy T z układu Al-Mn fazę obserwowaną w Al-Pd-Cr również oznaczono jako T. Powyżej temperatury 900°C obszar tej fazy gwałtownie się kurczy i w temperaturze 930°C faza ta występuje już tylko w bardzo małym obszarze wokół $\text{Al}_{77}\text{Pd}_7\text{Cr}_{16}$. Stosując termiczną analizę różnicową (DTA) określono temperaturę topnienia fazy T, która wynosi około 940°C (rys. 68). W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że faza T należy do układu rombowego, natomiast parametry sieci wynoszą: $a = 1,47 \text{ nm}$, $b = 1,24 \text{ nm}$, $c = 1,25 \text{ nm}$ i odpowiadają parametrom sieci fazy zbadanej przez Y. Matsuo i in. [55] (rys. 66, 67) (tablica 15).



Rys. 66. Elektronogramy fazy T wzdłuż kierunków [001] (a), [010] (b) oraz [100] (c)



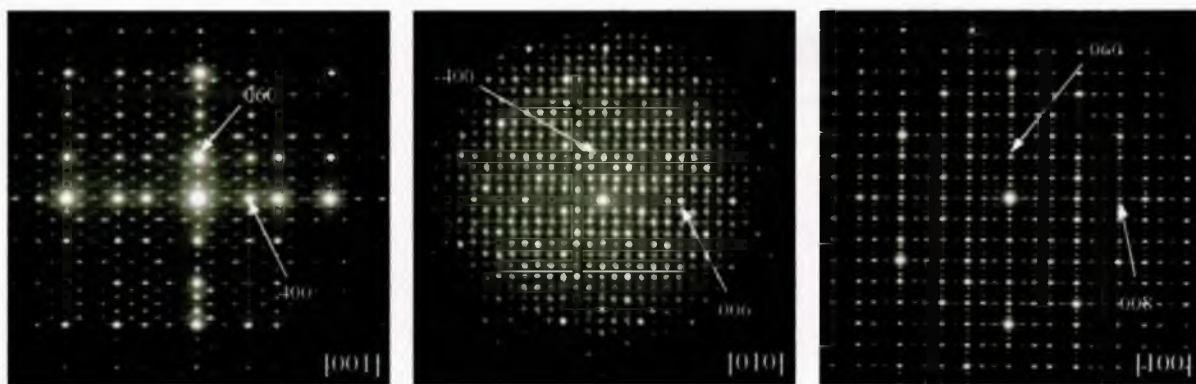
Rys. 67. Dyfraktogram rentgenowski fazy T.



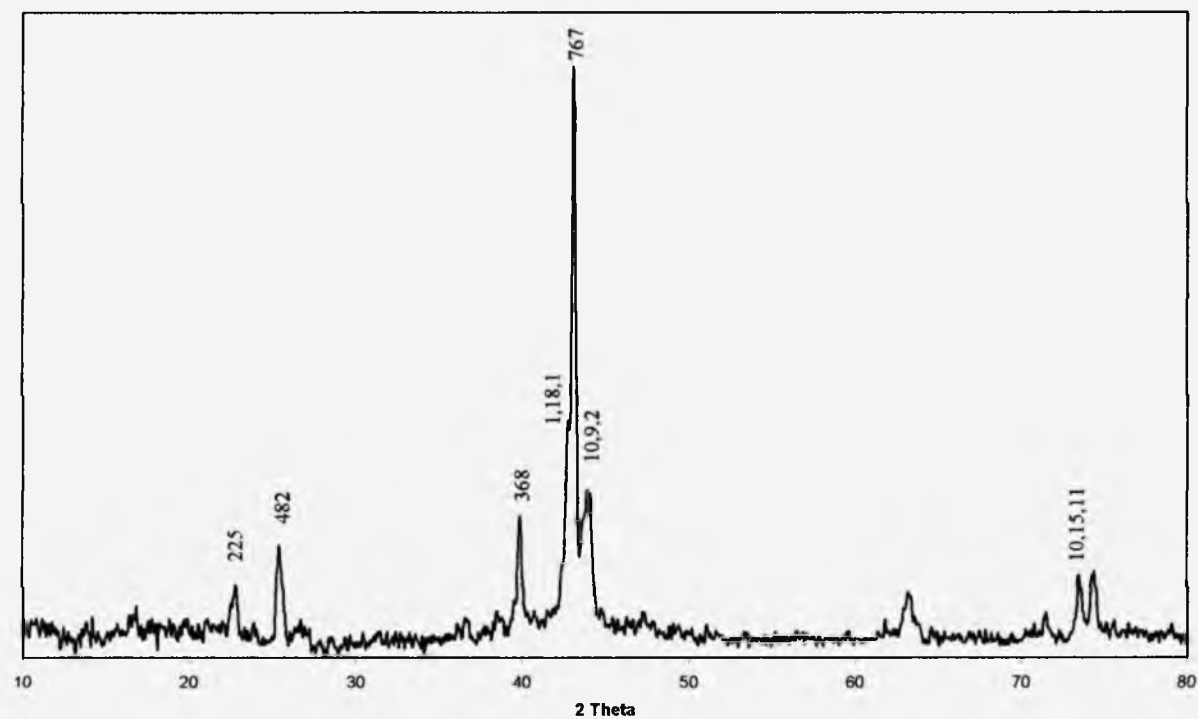
Rys. 68. Krzywa DTA dla stopu $\text{Al}_{78}\text{Pd}_6\text{Cr}_{16}$ wygrzewanego w temperaturze 900°C zawierającego fazę T. Widoczny szeroki efekt rozpoczynający się w temperaturze 940°C jest spowodowany transformacją fazy T w inną trójskładnikową fazę S. Następny, silniejszy efekt w temperaturze 1000°C powstał podczas stopienia się fazy S.

7.4.4. Trójskładnikowa faza S

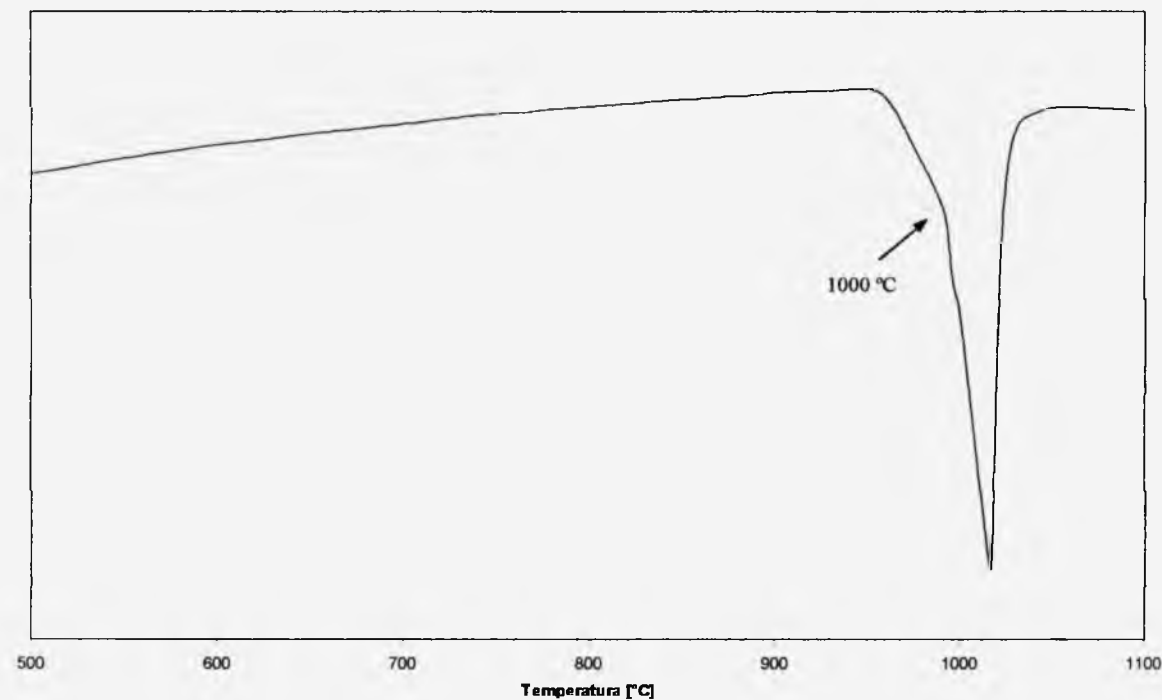
Druga faza należąca do układu rombowego, tzw. faza O odkryta przez W. Sun [52] nie została zaobserwowana w niniejszych eksperymentach. Próbką o tym samym składzie chemicznym $\text{Al}_{77}\text{Pd}_9\text{Cr}_{14}$ co stop badany w pracy [54] jako zawierający fazę O została przygotowana w tych samych warunkach ale badania nie potwierdziły występowania fazy O. Taka faza nie została ujawniona w żadnej badanej próbce w całym analizowanym obszarze diagramu fazowego Al-Pd-Cr w zakresie temperatur wyżarzania od 680°C do 1020°C . Stwierdzono natomiast obecność nowej fazy należącej do układu rombowego. Podobnie jak faza O opisana przez W. Sun w [54], nowo odkryta faza wykazuje podobieństwo do struktury kwazikryształów dekalonalnych. Jej parametry sieci: $a = 2,48 \text{ nm}$, $b = 3,87 \text{ nm}$ i $c = 2,04 \text{ nm}$ wyraźnie różnią się od parametrów sieci fazy O (rys. 69). Nową fazę oznaczono jako S. Faza S krystalizuje w obszarze składu chemicznego między $\text{Al}_{82}\text{Pd}_4\text{Cr}_{14}$, $\text{Al}_{79}\text{Pd}_4\text{Cr}_{17}$ i $\text{Al}_{79}\text{Pd}_9\text{Cr}_{12}$, bardzo blisko i nawet częściowo zachodząc na obszar fazy T. Temperatura topnienia fazy S wynosi około 1000°C (rys. 71). Dyfraktogram rentgenowski fazy S (rys. 70) (tablica 19) różni się znacznie od dyfraktogramu rentgenowskiego fazy O potwierdzonej przez S. Balanetsky'ego w [75] w stopie Al-Ni-Mn i używanego jako wzorcowy rentgenogram tej fazy. Badania wykonane za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) również nie potwierdziły obecności fazy O w stopie Al-Pd-Cr.



Rys. 69. Elektronogramy fazy S wzdłuż kierunków [001] (a), [010] (b) oraz [100] (c)



Rys. 70. Dyfraktogram rentgenowski fazy S.



Rys. 71. Krzywa DTA dla fazy S. Widoczny silny efekt w temperaturze 1000°C wskazuje na temperaturę topnienia tej fazy.

7.5. Wyniki pomiarów mikrotwardości Vickersa

Do pomiaru mikrotwardości Vickersa wykorzystano próbki przygotowane wcześniej do badań za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a więc zatopione w bakelicie, wyszlifowane, wypolerowane i osuszone. Na podstawie wyników pomiarów SEM wyselekcjonowano próbki jednofazowe bądź te, w których interesująca faza zajmowała największą objętość próbki. Pomiary przeprowadzono na w pełni zautomatyzowanym twardościomierzu Wolpert Group 401MVD. Obciążenie ustawiono na 100 G (HV 0,1). Pomiar polegał na zmierzeniu długości przekątnych odcisku powstałego po obciążeniu. Wartość twardości Vickersa HV odczytano bezpośrednio na ekranie twardościomierza.

Tablica 9.

Wyniki pomiaru mikrotwardości Vickersa HV 0,1 dla faz międzymetalicznych w stopie Al-Ni-Cr

Próbka	Skład chemiczny	Faza	HV 0,1
ANC-10/1000°C	Al _{76,5} Ni ₂ Cr _{21,5}	ε	780 ± 10
ANC-8/700°C	Al ₇₄ Ni ₈ Cr ₁₈	ζ	730 ± 10
ANC-16/700°C	Al ₇₈ Ni ₉ Cr ₁₃	φ	360 ± 10
ANC-11/700°C	Al ₈₂ Ni ₂ Cr ₁₆	ζ ₁	470 ± 10

Tablica 10.

Wyniki pomiaru mikrotwardości Vickersa HV 0,1 dla faz międzymetalicznych w stopie Al-Pd-Cr

Próbka	Skład chemiczny	Faza	HV 0,1
CPA-33/990°C	Al ₇₉ Pd _{2,5} Cr _{18,5}	ε	790 ± 10
CPA-13/900°C	Al ₈₂ Pd _{2,5} Cr _{15,5}	ζ _a	620 ± 10
CPA-29/900°C	Al ₇₁ Pd ₁₄ Cr ₁₅	ζ _b	760 ± 10
CPA-3/780°C	Al ₇₅ Pd ₆ Cr ₁₉	T	700 ± 10
CPA-1/780°C	Al ₈₀ Pd ₅ Cr ₁₅	S	520 ± 10

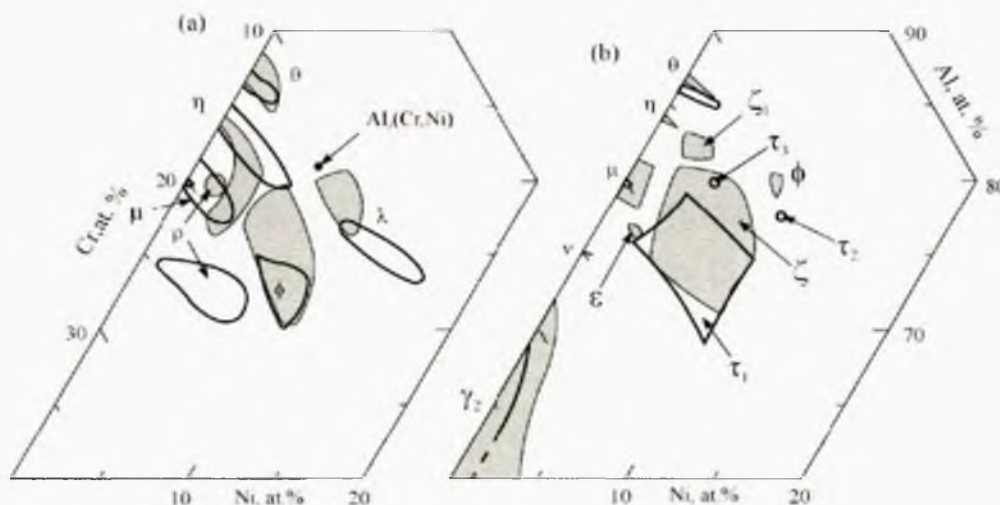
Przeprowadzone pomiary wykazały, iż twardość stopów rośnie wraz ze wzrostem zawartości Cr, który jest najtwardszym spośród pierwiastków stopowych. Jednocześnie twardość stopów maleje wraz ze wzrostem zawartości Al. Najtwardszą fazą w stopie Al-Ni-Cr okazała się faza ε (tablica 9), natomiast w stopie Al-Pd-Cr najtwardszą fazą jest faza ε (tablica 10) – strukturalnie pokrewna fazie ε z układu Al-Ni-Cr.

8. Dyskusja wyników

8.1. Układ Al-Ni-Cr

Na podstawie przeprowadzonych badań określono równowagi fazowe dla układu Al-Ni-Cr w temperaturach 1150°C, 1025°C, 1000°C, 900°C, 800°C i 700°C. Potwierdzono występowanie czterech periodycznych trójskładnikowych faz międzymetalicznych opisanych wcześniej w pracach E. Rosell-Laclau [49] oraz D. N. Comptona [50], jednak ich skład chemiczny czyli położenie na diagramie fazowym było zupełnie inne (rys. 72a). Trójskładnikowa faza ε (Cmcm, $a = 1,27$ nm, $b = 3,46$ nm, $c = 2,04$ nm), która według niniejszych badań zajmuje niewielki obszar wokół $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21,5}$, w pracy [49] została stwierdzona w obszarze należącym do dwuskładnikowej fazy η (Al_5Cr), rozciągającej się w nietypowy sposób w kierunku stopów bogatych w chrom (rys. 72a). Faza ζ o strukturze należącej do układu heksagonalnego ($P6_3$, $a = 1,78$ nm, $c = 1,23$ nm) zajmuje znacznie większy obszar od pokrewnej jej fazy ρ badanej w pracy [49] i [50]. Według niniejszych badań faza ζ zajmuje na diagramie fazowym szeroki obszar pomiędzy $\text{Al}_{81}\text{Ni}_3\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_3\text{Cr}_{20,5}$, $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{14,5}$ i $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_9\text{Cr}_{19,5}$, podobny do obszaru pokrewnej jej fazy τ_1 stwierdzonej w pracy F. Weitzera [53] (rys. 72b). W pracy E. Rosell-Laclau [49] faza ρ występuje w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{80}\text{Ni}_2\text{Cr}_{18}$, natomiast w pracy D. N. Comptona [50] zajmuje ona obszar pomiędzy $\text{Al}_{75}\text{Ni}_2\text{Cr}_{23}$ a $\text{Al}_{73}\text{Ni}_6\text{Cr}_{21}$ (rys. 72a), częściowo pokrywający się z obszarem fazy ζ . W pracy [49] wyodrębniono w obszarze fazy ρ strukturę należącą do układu romboedrycznego (faza ρ_3), którą w niniejszej pracy oznaczono jako ζ_1 ($R\bar{3}$ lub $R\bar{3}$, $a = 1,77$ nm, $c = 8,04$ nm). Faza ζ_1 krystalizuje w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{82}\text{Cr}_3\text{Cr}_{15}$. Niskotemperaturowa faza ϕ o strukturze należącej do układu jednoskośnego ($P2_1$ lub $P2_1/m$, $a = 1,33$ nm, $b = 1,25$ nm, $c = 1,25$ nm, $\beta \approx 100^\circ$) posiada skład chemiczny $\text{Al}_{80}\text{Ni}_9\text{Cr}_{11}$, odpowiadający fazie λ opisanej w pracach [49] i [50]. W pracy [49] również stwierdzono obecność fazy ϕ , ale obszar jej występowania zawierał się pomiędzy $\text{Al}_{71}\text{Ni}_9\text{Cr}_{20}$, $\text{Al}_{78}\text{Ni}_7\text{Cr}_{15}$ i $\text{Al}_{80}\text{Ni}_8\text{Cr}_{12}$, a więc odpowiadający obszarowi fazy ζ stwierdzonej w niniejszych badaniach. W pracy [50] faza ϕ zajmowała obszar odpowiadający ubogiej w aluminium części obszaru tejże fazy stwierdzonej w pracy [49] oraz fazy ζ stwierdzonej w niniejszej pracy (rys. 72a). Nie stwierdzono natomiast obecności fazy $\text{Al}_4(\text{Ni},\text{Cr})$ opisanej w pracy D. W. Deng’a [42], posiadającej strukturę należącą do układu rombowego (Immm, $a = 1,25$ nm, $b = 1,26$ nm, $c = 3,07$ nm) posiadająca identyczny typ struktury jak faza λ opisana w pracach [49] i [50].

Dwuskładnikowe fazy z układu Al-Cr rozpuszczają kolejno: faza θ -Al₇Cr do 2 at.% Ni, fazy η (Al₅Cr), μ (Al₄Cr) i ν (Al₁₁Cr₄) do 1 at.% Ni, fazy γ (wysokotemperaturowa γ_1 i niskotemperaturowa γ_2 , Al₈Cr₅) do 3 at.% Ni. Rozpuszczalności chromu przez dwuskładnikowe fazy układu Al-Ni wynoszą: około 1 at.% Cr dla fazy Al₃Ni oraz około 3 at.% Cr dla fazy δ (Al₃Ni₂) (rys. 24, 27).



Rys. 72. Rozmieszczenie faz w układzie Al-Ni-Cr w obszarze powyżej 60 at.% Al w oparciu o: a) wyniki badań z pracy [49] (obszary wypełnione szarym kolorem), z pracy [50] (zaznaczone grubą czarną linią); b) wyniki niniejszych badań (obszary wypełnione szarym kolorem) oraz wyniki badań z pracy [53] (zaznaczone grubą czarną linią). Położenie fazy Al₄(Cr,Ni) opisanej w pracy [42] zaznaczono w a) czarną kropką.

Badania obszaru występowania fazy ζ_1 wykazały obecność dwóch faz ζ_1 i ζ – pierwszej należącej do układu romboedrycznego, drugiej do heksagonalnego. Faza ζ należąca do układu heksagonalnego może być rezultatem braku osiągnięcia równowagi jak również obecności defektów. W układzie Al-Ni-Cr nie zaobserwowano stabilnej fazy kwazikrystalicznej.

Wyniki badań układu Al-Ni-Cr w temperaturach 700°C oraz 800°C wykazały rozbieżności w stosunku do wyników przedstawionych przez F. Weitzera i in. [53]. W pracy [53] nie wzięto pod uwagę dwuskładnikowego układu Al-Cr, szczegółowo zbadanego i zaktualizowanego w pracach [7,35,36]. Diagram fazowy Al-Ni-Cr został zaproponowany przez F. Weitzera i in. na podstawie badań przeprowadzonych na dwóch próbkach wyżarzonych w temperaturze 700°C, trzech próbkach wyżarzonych w temperaturze 600°C oraz jedenastu w temperaturze 750°C. Obszar obejmujący dwuskładnikowe fazy θ , η , μ , i ν był badany przez F. Weitzera i in. [53] przy użyciu tylko jednej próbki. Obszar fazy γ_2 , który

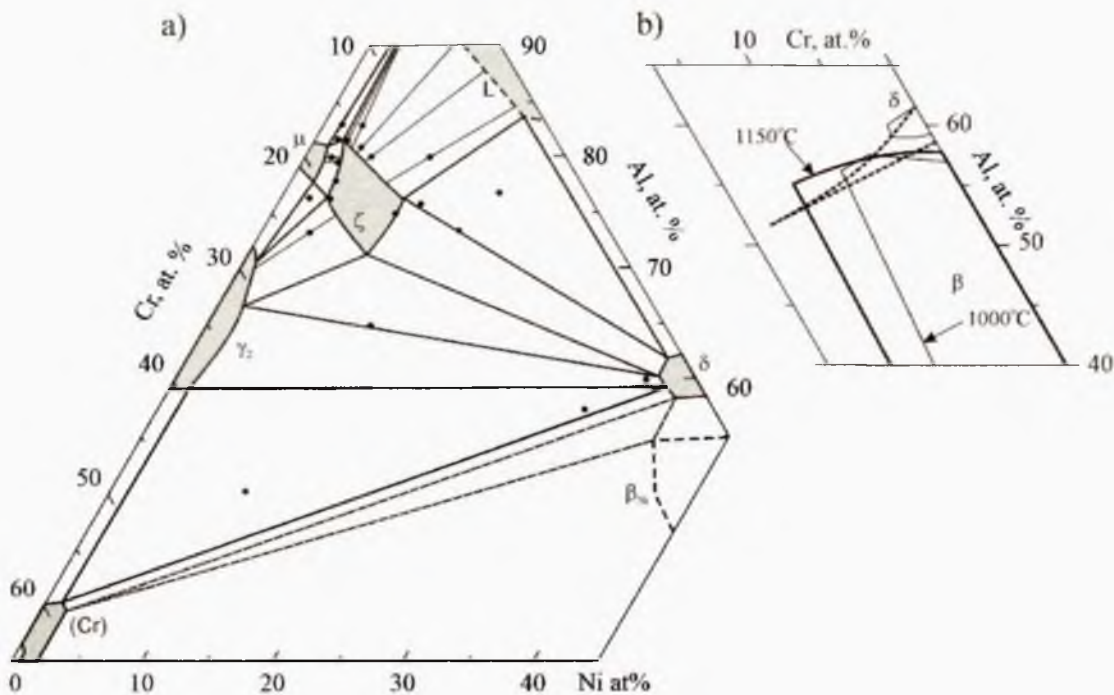
po szczegółowym zbadaniu przez B. Grushko i in. [35] został określony jako ciągły, w pracy [53] jest stanowi dwie odrębne fazy γ_2 (Al_8Cr_5) i γ_3 (Al_9Cr_4), natomiast obszar fazy μ pokazany jest jako punkt, co nie jest typowe dla składu chemicznego tej fazy. Nie uwzględniono również dwuskładnikowej fazy ν ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$), szczegółowo opisanej w pracy [7].

W pracy [53] stwierdzono równowagę pomiędzy fazami ϕ oraz δ w temperaturze 750°C. Cięcie izotermiczne w temperaturze 750°C nie było przedmiotem niniejszych badań, jednakże w temperaturach 700°C i 800°C w równowadze występują fazy ζ oraz Al_3Ni , co wyklucza występowanie równowagi pomiędzy fazami ϕ oraz δ . Równowaga pomiędzy fazami ζ oraz Al_3Ni została potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (rys. 26) oraz za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (rys. 25a, 25b, 28b).

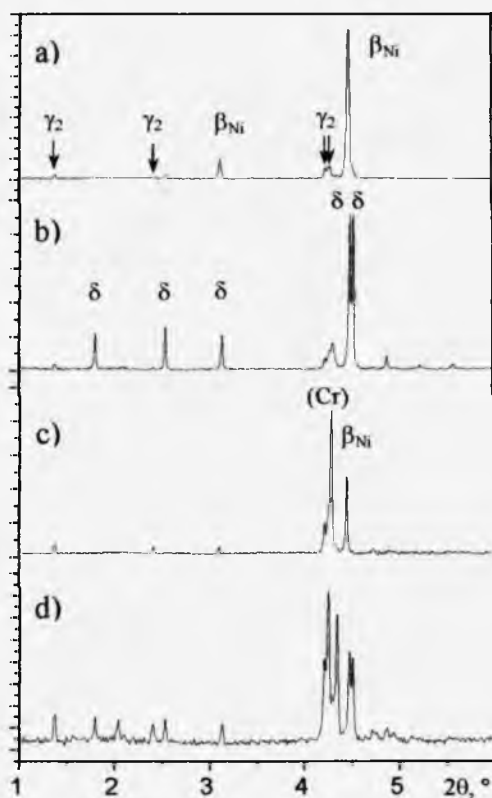
Faza δ (Al_3Ni_2) według danych zamieszczonych w pracy [53] rozpuszcza w sobie aż 12 at.% chromu. Jest to również sprzeczne z wynikami niniejszych badań [51], gdzie faza δ rozpuszcza maksymalnie 2,5 at.% Cr (rys. 73b). Ten obszar diagramu fazowego odnosi się do temperatury 1000°C, znacznie wyższej niż w pracy [53], gdzie próbkę wyżarzano w temperaturze 700°C. Różnice w parametrach obróbki cieplnej są więc zbyt duże aby mówić o różnicach w wynikach. W tym celu postanowiono przedstawić wyniki w pośrednich temperaturach. Nowe próbki o składzie chemicznym $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{12}$ oraz $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$ były badane po wyżarzeniu ich w temperaturze 900°C, a więc wyższej niż w pracy [53] ale wciąż poniżej temperatury przemiany fazowej $\gamma_2 + \beta_{\text{Ni}} \leftrightarrow \delta + (\text{Cr})$ odnotowanej w pracy [53].

Na rentgenogramie nie wyżarzanego stopu $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{12}$ zaobserwowano refleksy głównej fazy β_{Ni} oraz faz γ (rys. 74a, wykrystalizowanej γ_1 przechodzącej w γ_2 podczas chłodzenia). Ta sama próbka po wyżarzeniu w temperaturze 900°C przez 242 godziny zawierała już głównie fazę δ oraz współistniejące z nią fazy γ_2 i (Cr) (rys. 74b), podczas gdy w temperaturze 1000°C nie zaobserwowano już fazy δ (rys. 74c). Jest to zgodne z wynikami z pracy [53], gdzie stwierdzono przemianę fazową z udziałem faz β_{Ni} i δ pomiędzy temperaturą 900°C a 1000°C. Badania metalograficzne wykazały, iż ziarna fazy γ_2 nie zostały zmienione w sposób widoczny, co oznacza raczej przemiany wewnątrz ziaren β_{Ni} . Badania rozmieszczenia faz w stopach $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{12}$ oraz $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$ za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej poddanych takim samym warunkom obróbki cieplnej wykazały słaby kontrast pomiędzy fazami δ i (Cr) co nieraz powodowało trudności w wykonaniu punktowej mikroanalizy rentgenowskiej. Pomiaru składu chemicznego wykonane w wielu punktach wykazały, iż minimalne stężenie Cr w fazie δ wynosi do 3 at.%, podobnie jak w przypadku próbek wyżarzanych w temperaturze 1000°C [51]. Opierając się na tych wynikach

możemy uzupełnić cięcie izotermiczne Al-Ni-Cr w temperaturze 900°C opublikowane w pracy [51] o równowagę pomiędzy fazami γ_2 -(Cr)- δ (rys. 22, 73a).



Rys. 73. Częściowy diagram fazowy Al-Ni-Cr w temperaturze 900°C. Na rysunku a) składy chemiczne próbek zaznaczono czarnymi punktami. Przypuszczalne obszary równowag międzyfazowych przedstawiono za pomocą linii przerywanych. Na rysunku b) linia przerywana zaznaczono obszar fazy δ w oparciu o wyniki badań z pracy [53]. Obszar fazy δ pokrywa się z obszarem fazy β_{Ni} z temperatury 1000°C oraz 1150°C określonym w niniejszej rozprawie [51].



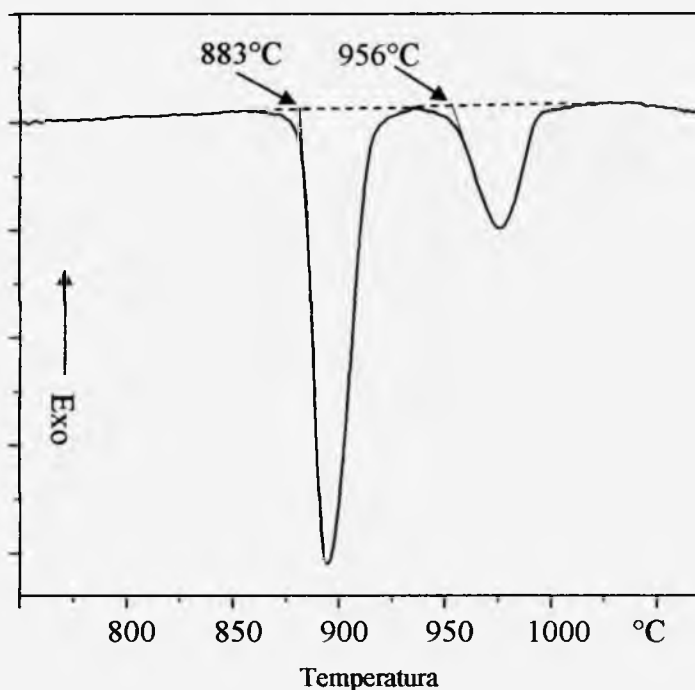
Rys. 74. Rentgenogramy stopu $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{12}$ (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$): a) nie wyżarzanego (as-cast), b) wyżarzanego w temperaturze 900°C przez 242 godziny; oraz stopu $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$: c) wyżarzanego w temperaturze 1000°C przez 304 godziny, d) wyżarzanego w temperaturze 800°C przez 400 godzin.

Czy jest możliwe, aby w niższych temperaturach obszar fazy δ był jeszcze szerszy? Podobnie jak w pracy [50], obszar fazy δ obserwowany w cięciu izotermicznym w temperaturze 700°C w pracy [53] przesuwają się w kierunku składu chemicznego o niskiej zawartości aluminium wraz ze wzrostem chromu (rys. 73b). Również obszar fazy β_{Ni} przesuwają się w tym kierunku, jednakże w pracy [53] nie zostało to potwierdzone eksperymentalnie. Według niniejszych badań [51] w rzeczywistości faza β_{Ni} wykazuje tendencję do rozszerzania swego obszaru w kierunku składu chemicznego o wyższej zawartości aluminium (rys. 73b), co oczywiście ogranicza rozrost fazy δ w sposób opisany w pracy [53]. Podobne zachowanie było obserwowane w innych układach trójskładnikowych Al-Ni-TM (TM – metal przejściowy) (patrz: odnośniki w pracy [21]) w szerokim zakresie temperaturowym.

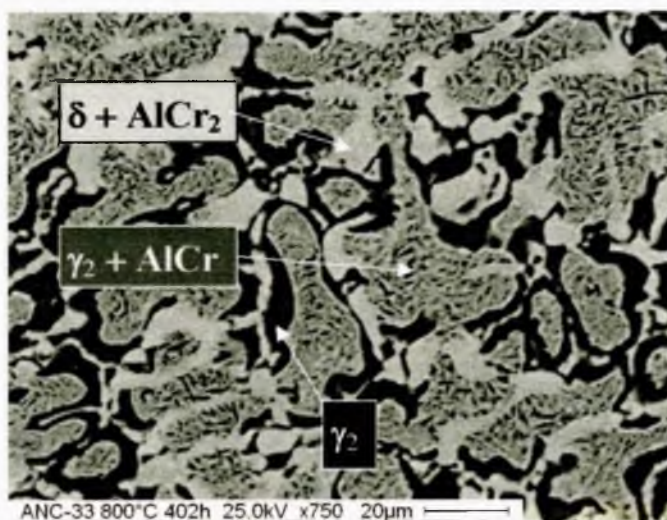
Dwutygodniowy okres wygrzewania stopu $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$ w temperaturze 750°C , jak to miało miejsce w pracy [53], to zdecydowanie za krótko aby fazy w tym stopie znalazły się w równowadze. Skład chemiczny fazy δ w pracy [53] rozciąga się wzdłuż linii (Cr)- δ i pokrywa

się z obszarem fazy β_{Ni} określonym w niniejszych badaniach w temperaturze 1150°C [51] (rys. 73b). Granica wykrystalizowanej z cieczy fazy β_{Ni} od strony bogatej w Cr jest faktycznie bliższa tej granicy dla temperatury 1150°C niż dla temperatury 900°C.

Wyrzewanie obu wyżej wymienionych stopów w niższych temperaturach jest niewystarczające aby zniszczyć strukturę powstałą podczas szybkiej pierwotnej krystalizacji. W stopie $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$ wygrzewanym w temperaturze 800°C przez 400 godzin morfologia i skład chemiczny ziaren (Cr), występujących pierwotnie w tym stopie, oraz β_{Ni} krzepnących dookoła ziaren (Cr) w niższych temperaturach, nie zmieniły się, pomimo iż w temperaturze 800°C obie fazy już nie występują. Zamiast faz (Cr) i β_{Ni} w równowadze z fazą γ_2 znajdują się fazy $AlCr_2$ oraz δ (rys. 74d). Odzyskanie pierwotnego składu fazowego stopu nie wygrzewanego (as-cast) poprzez wygrzewanie można zademonstrować poprzez badania DTA: efekt endotermiczny powstały w temperaturze 883°C związany jest z krystalizacją (Cr), drugi efekt w temperaturze 956°C z uformowaniem się ziaren fazy β_{Ni} (rys. 75).



Rys. 75. Krzywa grzania DTA dla stopu $Al_{50}Ni_{10}Cr_{40}$ wygrzewanego w temperaturze 800°C przez 400 godzin.



Rys. 76. Mikrostruktura stopu $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{40}$ wyżarzanego w temperaturze 800°C przez 400 godzin.

Obszary próbki zajmowane przed wygrzaniem w temperaturze 800°C przez ziarna (Cr) (rys. 76) nie są jednofazowe lecz zawierają drobne jasne ziarna fazy AlCr_2 oraz ciemne ziarna fazy γ_2 . Z drugiej strony, jasne obszary należące przed wygrzaniem do fazy β_{Ni} nie pokazują jakiegokolwiek wewnętrznej niejednorodności lub kontrastu z ziarnami fazy AlCr_2 w przyległej mieszaninie tej fazy z fazą γ_2 . Z tego powodu drobne obszary fazy AlCr_2 tworzącej z fazą δ podczas reakcji perytektoidalnej fazę β_{Ni} nie są wykrywalne za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej (SEM/EDX). Pomiary wyżej wymienionych obszarów obarczone są błędem, który może zależeć od zastosowanej obróbki cieplnej. Jeśli próbki nie wygrzewane (as-cast) zostały poddane wyżarzaniu w temperaturze 800°C , ziarna fazy β_{Ni} zostały potraktowane jako „faza δ ” zawierająca 11-13 at.% Cr, natomiast jeśli próbki były wcześniej wyżarzone w temperaturze 1000°C , co zapobiegło przekrystalizowaniu fazy β_{Ni} , bowiem odpowiadające obszary zawierały 6-7 at.% Cr, a więc posiadały skład chemiczny typowy dla fazy β_{Ni} .

Wyniki badań układu Al-Ni-Cr zostały przedstawione i opublikowane w pracy [51] oraz w pracy [69].

8.2. Układ Al-Pd-Cr

Skonstruowano częściowe diagramy fazowe dla układu Al-Pd-Cr określając równowagi fazowe w temperaturach 1020°C , 990°C , 970°C , 930°C , 900°C , 780°C i 680°C . Faza opisana

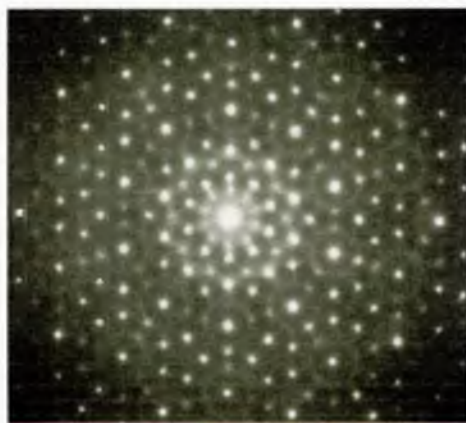
przez W. Sun [54] i określona jako faza O (układ rombowy, Pmmn, $a = 1,25$, $b = 3,28$, $c = 2,38$ nm) nie została potwierdzona w badanym obszarze temperaturowym. W rezultacie przeprowadzonych badań zidentyfikowano cztery nowe fazy: fazy S i ϵ należące do układu rombowego oraz fazy ζ_a i ζ_b należące do układu heksagonalnego. Ponadto stwierdzono występowanie fazy T należącej do układu rombowego, która wykazała podobieństwo struktury i parametrów sieci do fazy $\text{Al}_{75}(\text{Cr},\text{Pd})_{25}$ opisanej w pracy Y. Matsuo [55] oraz do fazy T z dwuskładnikowego układu Al-Mn. Fazy ζ_a i ζ_b wykazują wzajemne podobieństwo parametrów sieci, jednak ich położenie na diagramie fazowym oraz temperaturowy przedział ich występowania jest zupełnie inny. Obie fazy posiadają tę samą zawartość chromu, natomiast różnią się zawartością pozostałych pierwiastków. Faza ζ_a krystalizuje w obszarze wokół $\text{Al}_{81}\text{Pd}_2\text{Cr}_{17}$, natomiast fazę ζ_b stwierdzono w obszarze wokół $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{17}$. Faza ζ_a topi się w temperaturze $\sim 980^\circ\text{C}$ (rys. 59) i jest niestabilna w temperaturze 780°C oraz poniżej tej temperatury, podczas gdy faza ζ_b jest stabilna w 680°C (najniższej badanej temperaturze) i topi się już w temperaturze 937°C (rys. 62). Parametry sieci obu faz są zbliżone do parametrów sieci fazy ζ występującej w układzie Al-Cu-Cr [52, 70] oraz do fazy ζ w układzie Al-Ni-Cr będącym przedmiotem badań niniejszej rozprawy [51, 69]. Dla fazy ζ_a wynoszą one: $a = 1,77$ nm, $c = 1,25$ nm, parametry sieci fazy ζ_b są nieco większe ($a = 1,80$ nm, $b = 1,27$ nm). Faza ϵ o strukturze należącej do układu rombowego (Cmcm, $a = 1,24$ nm, $b = 3,46$ nm, $c = 2,04$ nm) została stwierdzona w niewielkim obszarze składu chemicznego wokół $\text{Al}_{77,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{21}$. Parametry sieci tej fazy są zbliżone do parametrów sieci fazy ϵ z układu Al-Ni-Cr. Faza ta jest stabilna w wyższych temperaturach – w temperaturze 900°C oraz poniżej tej temperatury nie stwierdzono obecności tej fazy. Temperatura topnienia fazy ϵ wynosi około 1010°C (rys. 65). Dwuskładnikowe fazy z układu Al-Cr rozpuszczają kolejno: faza θ - Al_7Cr do 1 at.% Pd, faza η (Al_5Cr) do 2 at.% Pd, fazy μ (Al_4Cr) i ν ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$) do 1 at.% Pd, fazy γ (wysokotemperaturowa γ_1 i niskotemperaturowa γ_2 , Al_8Cr_5) do 3 at.% Pd. Rozpuszczalności chromu przez dwuskładnikowe fazy układu Al-Pd wynoszą: 3 at.% Cr dla fazy ϵ (Al_3Pd) i 4 at.% dla fazy δ (Al_3Pd_2). Faza β (AlPd) rozpuszcza przynajmniej 10 at.% Cr. W układzie Al-Pd-Cr również nie stwierdzono występowania stabilnej fazy kwazikrystalicznej.

Spśród dwóch faz dotychczas opisanych w literaturze [54,55] potwierdzono jedynie obecność fazy o strukturze należącej do układu rombowego (Pnma, $a = 1,49$ nm, $b = 1,26$ nm, $c = 1,27$ nm) i pokrewnej fazy T z układu Al-Mn. W układzie Al-Pd-Cr fazę tę po raz pierwszy stwierdził Y. Matsuo [55] badając stop $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{15}$ wyżarzany w temperaturze

800°C. W temperaturze 930°C faza ta występuje w niewielkim obszarze wokół $\text{Al}_{77}\text{Pd}_7\text{Cr}_{16}$, jednak wraz z obniżaniem się temperatury obszar jej występowania znacznie się powiększa. W temperaturze 780°C faza T zajmuje już szeroki obszar pomiędzy $\text{Al}_{78}\text{Pd}_4\text{Cr}_{18}$, $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{10}\text{Cr}_{13}$ i $\text{Al}_{74}\text{Pd}_7\text{Cr}_{19}$. Ze względu na strukturalne podobieństwo do fazy T z układu Al-Mn fazę obserwowaną w Al-Pd-Cr również oznaczono jako T. Stosując termiczną analizę różnicową (DTA) określono temperaturę topnienia fazy T, która wynosi około 940°C (rys. 68).

Druga faza należąca do układu rombowego, tzw. faza O odkryta przez W. Sun [52] nie została zaobserwowana w niniejszych eksperymentach. Próbką o tym samym składzie chemicznym $\text{Al}_{77}\text{Pd}_9\text{Cr}_{14}$ co stop badany w pracy [54] jako zawierający fazę O, została przygotowana w tych samych warunkach ale badania nie potwierdziły występowania tej fazy. Jednakże zidentyfikowana została inna faza, również należąca do układu rombowego. Elektronogramy tej fazy przypominają elektronogramy faz dekalgonalnych (rys. 69). Nowo odkrytą fazę oznaczono jako S. Parametry sieci fazy S ($a = 2,48 \text{ nm}$, $b = 3,87 \text{ nm}$, $c = 2,04 \text{ nm}$) różnią się od parametrów sieci fazy O opisanej w pracy [54]. Faza S krystalizuje w obszarze składu chemicznego między $\text{Al}_{82}\text{Pd}_4\text{Cr}_{14}$, $\text{Al}_{79}\text{Pd}_4\text{Cr}_{17}$ i $\text{Al}_{79}\text{Pd}_9\text{Cr}_{12}$, bardzo blisko i nawet częściowo zachodząc na obszar fazy T (rys. 47, 49, 53, 55). Temperatura topnienia fazy S wynosi około 1000°C (rys. 71).

Elektronogramy fazy S zidentyfikowanej w niniejszej pracy oraz fazy O opisanej w pracy [54] są do siebie podobne pomimo różnych parametrów sieci i charakteryzują się występowaniem pseudo-10-krotnej osi symetrii. Chociaż w niniejszych badaniach nie potwierdzono występowania fazy O, zaobserwowano inne obrazy dyfrakcyjne jeszcze bardziej przypominające elektronogramy faz dekalgonalnych (rys. 77). Zostały one zarejestrowane dla próbki $\text{Al}_{80}\text{Pd}_5\text{Cr}_{15}$ wyżarzanej w temperaturze 780°C przez 258h. W próbkach nie wygrzewanych nie zaobserwowano podobnych obrazów. Charakter tych kwazikrystalopodobnych faz, szczególnie opisanych w pracy [54] jest niejasny i nie określono składu chemicznego obszaru przypisanego tym fazom [77].



Rys. 77. Pseudo-10-krotna oś symetrii obserwowana obok obrazów dyfrakcyjnych fazy S w stopie $\text{Al}_{80}\text{Pd}_5\text{Cr}_{15}$ wyżarzonym w temperaturze 780°C przez 258 godzin.

Wyniki badań układu Al-Pd-Cr zostały przedstawione w pracy [76], która została zaakceptowana i skierowana do druku w *Solid State Phenomena* oraz w pracy [77], przesłanej do druku w *Journal of Alloys and Compounds*.

8.3. Mikrotwardość Vickersa

Pomiary mikrotwardości Vickersa przeprowadzono na próbkach jednofazowych wyselekcjonowanych wcześniej na podstawie badań przeprowadzonych metodą SEM. Zarówno w przypadku stopu Al-Ni-Cr jak i Al-Pd-Cr stwierdzono, iż największą twardość posiadają próbki zawierające dużą ilość chromu. Chrom posiadający twardość około 1060 HV jest najtwardszym pierwiastkiem występującym w badanych stopach. Zwiększenie ilości aluminium, najmięszszego pierwiastka występującego w badanych stopach (twardość aluminium wynosi 167 HV) powoduje spadek twardości stopu. Najtwardszą fazą w stopie Al-Pd-Cr okazała się faza ϵ , natomiast w stopie Al-Ni-Cr największą twardość posiadała faza ϵ . Obie fazy posiadają podobne struktury należące do układu rombowego, posiadają tę samą grupę przestrzenną Cmcm oraz bardzo zbliżone parametry sieci. Twardości obu faz wynosząca niespełna 800 HV 0,1 klasyfikuje te fazy do grupy najtwardszych faz międzymetalicznych i jest porównywalna z twardością faz kwazikrystalicznych [9].

9. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- W oparciu o cięcia izotermiczne układu Al-Ni-Cr w temperaturach 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1025°C i 1150°C w obszarze powyżej 50 at.% Al ujawniono występowanie czterech trójskładnikowych faz międzymetalicznych:
 - ζ ($P6_3$, $a = 1,78$ nm, $c = 1,23$ nm),
 - ζ_1 ($R\bar{3}$ lub $R3$, $a = 1,77$ nm, $c = 8,04$ nm),
 - ϕ ($P2_1$ lub $P2_1/m$, $a = 1,33$ nm, $b = 1,25$ nm, $c = 1,25$ nm, $b \approx 100^\circ$),
 - ϵ ($Cmcm$, $a = 1,27$ nm, $b = 3,46$ nm, $c = 2,04$ nm).
- W oparciu o cięcia izotermiczne układu Al-Pd-Cr w temperaturach 680°C, 780°C, 900°C, 930°C, 970°C, 990°C i 1020°C w obszarze powyżej 50 at.% Al ujawniono występowanie pięciu trójskładnikowych faz międzymetalicznych:
 - T ($Pnma$, $a = 1,49$ nm, $b = 1,26$ nm, $c = 1,27$ nm),
 - ζ_a (układ heksagonalny, $a = 1,77$ nm, $c = 1,25$ nm),
 - ζ_b (układ heksagonalny, $a = 1,80$ nm, $b = 1,27$ nm),
 - ϵ ($Cmcm$, $a = 1,24$ nm, $b = 3,46$ nm, $c = 2,04$ nm),
 - S (układ rombowy, $a = 2,48$ nm, $b = 3,87$ nm, $c = 2,04$ nm).
- Nie zaobserwowano stabilnej fazy kwazikrystalicznej.
- Twardości poszczególnych faz występujących w obydwu układach rosną wraz ze wzrostem zawartości Cr, natomiast maleją ze wzrostem zawartości Al. Fazami o najwyższej twardości okazały się faza ϵ (stop $Al_{76,5}Ni_2Cr_{21,5}$) oraz faza ϵ (stop $Al_{79}Pd_{2,5}Cr_{18,5}$).
- Poszerzenie układu dwuskładnikowego Al-Cr o pierwiastki Ni i Pd skutkuje powstaniem w obydwu układach trójskładnikowych faz izostrukтурalnych ϵ i ϵ oraz ζ i ζ_a .
- Poszerzenie układu dwuskładnikowego Al-Cr o Pd skutkuje większą ilością faz niż w przypadku poszerzenia układu Al-Cr o Ni najwyraźniej ze względu na większą elektroujemność Pd.

10. Spis literatury

1. G. Sauthoff [w] *Basics of Thermodynamics and Phase transitions In Complex Intermetallics*, E. Belin-Ferre, World Scientific, Singapore 2008, p. 147.
2. A.-P. Tsai [w] *Physical Properties of Quasicrystals*, Z. M. Stadnik, Springer, Berlin 1999, p. 5
3. J. Chojnacki: *Metalografia strukturalna*, Katowice, wyd. Śląsk 1966, s.322.
4. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Phys. Rev.*, **53**, (1984) 1951.
5. V. Elser, C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2883.
6. J.-M. Dubois: *Useful Quasicrystals*, World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd., Singapore 2005.
7. B. Grushko, B. Przepiórzyński, E. Kowalska-Strzęciwilk, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* **420** (2006) L1-L4.
8. D. Shechtman, I. Blech, *Metal Trans.*, **16A** (1985) 1005.
9. J.-M. Dubois [w] *Basics of Thermodynamics and Phase transitions In Complex Intermetallics*, E. Belin-Ferre, World Scientific, Singapore 2008, p. 1.
10. W. Steurer, T. Weber [w] *Basics of Thermodynamics and Phase transitions In Complex Intermetallics*, E. Belin-Ferre, World Scientific, Singapore 2008, p. 219.
11. D. Levine, P. J. Steinhardt, *Physical Review Letters* **53** (1984) 2477.
12. W. Bogdanowicz [w] *Archiwum Nauki o Materiałach* – Tom 22, Nr 4, s. 285 – Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2001.
13. H. Selke, U. Vogg, P.L. Ryder. *Philosophical Magazine B*, Vol. **65**, No. 3 (1992) 421.
14. H.L.Li, H. K. Kuo, *Philosophical Magazine Letters* **70-1** (1994) 55.
15. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Repetowicz, *Journal of Alloys and Compounds*, **342** (2002) 198.
16. A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, B. Grushko, S. Balanetsky, Z. Jagličić, S. Vrtnik, J. Dolinšek, *Journal of Alloys and Compounds* **450** (2008) 92
17. M. Yurechko, A. Fattah, T. Velikanova, B. Grushko, *Journal of Alloys and Compounds* **329** (2001) 173.
18. K. Saito, K. Hiraga, *Journal of Alloys and Compounds* **342** (2002) 126.
19. B. Grushko, T. Ya. Velikanova, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **43** (2004) 311.

20. K. Hiraga, T. Ohsuna, M. Kawasaki, *Journal of Electron Microscopy* **49(6)** (2000) 729.
21. B. Grushko, T. Ya. Velikanova, *Calphad* **31** (2007) 217.
22. B. Grushko, W. Kowalski, B. Rzepiórzyński, D. Pavlyuchkov, *Journal of Alloys and Compounds* **464** (2008) 227.
23. M. Surowiec. *Kwazikryształy*. WNT, Warszawa 2008.
24. K. Hiraga, T. Ohsuna, K. Sugiyama, *The Rigaku Journal* **16** (1999) 38.
25. B. Grushko, T. Ya. Velikanova, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **43** (2004) 72.
26. C. Janot – *Quasicrystals. A Primer*. Clarendon Press, Oxford 1994.
27. B. Dubost, J. M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier, *Nature*, **324** (1986) 48.
28. A-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System, *Japanese Journal of Applied Physics* **26** (1987) L1505-L1507.
29. A-P. Tsai, Y. Yokoyama, A. Inoue, T. Masumoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **29** (1990) L1161-L1164.
30. A. J. Bradley, S. S. Lu, *J. Inst. Metals* **60** (1937) 319.
31. J. G. Costa Neto, S. Gama, C. A. Ribeiro, *Journal of Alloys and Compounds* **182** (1992) 271.
32. H. Zoller, *Schweizer Archiv* **26** (1960) 437.
33. W. Köster, E. Wachtel, K. Grube. *Aufbau und magnetische Eigenschaften von Al-Cr*, Bd. **54** H.7 (1963).
34. M. Audier, M. Durand-Charre, E. Laclau, H. Klein, *Journal of Alloys and Compounds* **220** (1995) 225.
35. B. Grushko, E. Kowalska-Strzęciwilk, B. Przepiórzyński, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* **402** (2005) 98.
36. B. Grushko, B. Przepiórzyński, D. Pavlyuchkov, *Journal of Alloys and Compounds* **454** (2008) 214.
37. T. Gödecke, W. Köster, *Eine Ergänzung zum Aufbau des Systems Aluminium-Mangan*, Bd. **62** (1971) H. 10.
38. (a) B. Predel, Al-Mn in *Landolt-Börnstein*, New Series IV-5A (1991);
(b) B. Predel, Al-Mn in *Landolt-Börnstein*, New Series VI-12A (2006, supplement to IV-5A).
39. L. A. Bendersky, R. S. Roth, J. J. Ramon, D. Shechtman, *Met. Trans.* **22A** (1991) 5.
40. K. Y. Wen, Y. L. Chen, K. H. Kuo, *Met. Trans.* **23A** (1992) 2437.

41. A. Sato, A. Yamamoto, X.Z. Li, K. Hiraga, T. Haibach, W. Steurer, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 1531.
42. D.W. Deng, K.H. Kuo, *Journal of Alloys and Compounds* **342** (2002) 101.
43. M. Elsner, S. Kek, B. Predel: *J. Less-Comm. Met.*, **154**, (1989) 207
44. C. Pohla, P. L. Ryder, *Acta Mat.*, **45** (1997) 2155.
45. B. Grushko, H. Moritz, *Scripta Mat.*, **35** (1996) 1141.
46. K. W. Richter, K. Chandrasekaran, H. Ipser, *Intermetallics* **12** (2004) 545.
47. T. Velikanova, K. Kornienko, V. Sidorko, Al-Cr-Ni in *Landolt-Börnstein New Series* IV/11A1, p.371.
48. A. Taylor, R. W. Floyd, *J. Institute of Met.* **81** (1952-53) 451.
49. E. Rosell-Laclau, M. Durand-Charre, M. Audier, *Journal of Alloys and Compounds* **233** (1996) 246.
50. D.N. Compton, L.A. Cornish, M.J. Witcomb, *Journal of Alloys and Compounds* **317-318** (2001) 372.
51. B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, B. Przepiórzyński, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* **460** (2008) 299.
52. B. Grushko, E. Kowalska-Strzęciwilk, B. Przepiórzyński, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* **417** (2006) 121.
53. F. Weitzer, W. Xiong, N. Krendelsberger, S. Liu, Y. Du, J. C. Schuster, *Metall.Mater. Trans.* **39A** (2008) 2363.
54. W. Sun, K. Yubuta, K. Hiraga, *Phil. Mag. B* **71** No.1 (1995) 71.
55. Y. Matsuo, K. Yamamoto, Y. Iko, *Phil. Mag. Lett.* **75** No.3 (1997) 137.
56. S. Balanetsky, G. Meisterernst, M. Heggen, M. Feuerbacher, *Intermetallics* **16** (2008) 71.
57. A. Wala –*Mikroskopowe badania metalograficzne*. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004.
58. J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003) 689.
59. L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer (1998) 527.
60. R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer (2005) 202.
61. A. R. Clarke, *Microscopy techniques for materials science*, CRC Press (electronic resource, 2002).

62. L. Błaż: wykłady z przedmiotu „Instrumentalne metody badawcze” rok III kursu magisterskiego studiów zaocznych, specjalność: przeróbka plastyczna.
63. strona internetowa <http://www.republika.pl/technologialaserowa/mikroskop.pdf>
64. J. Kozubowski – *Metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej*. Wyd. Śląsk, Katowice 1975.
65. Z. Bojarski, E. Łagiewka. *Rentgenowska analiza strukturalna*. PWN, Warszawa 1988.
66. T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Ohio: ASM International, Materials Park, **3**, (1990) 3589.
67. N. C. Oforka, C. W. Haworth, *Scand. J. Met* **16** (1987) 184.
68. S.M. Merchant, M.R. Notis, *Mater. Sci. Eng.* **66** (1984) 47.
69. **B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Mi, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 132.**
70. B. Grushko, B. Przepiórzyński, D. Pavlyuchkov, S. Mi, E. Kowalska-Strzęciwilk, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* **442** (2005) 114.
71. **D. Pavlyuchkov, B. Bauer, W. Kowalski, M. Surowiec, B. Grushko, *Intermetallics* 18 (2010) 22.**
72. **B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Balanetsky, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* 468 (2009) 87.**
73. **S. Balanetsky, W. Kowalski, B. Grushko, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 147.**
74. X. J. Liu, I. Onhuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Journal of Phase Equilibria* **20** (1999) 45.
75. S. Balanetsky, private communication.
76. **W. Kowalski, B. Grushko, W. Bogdanowicz, M. Surowiec, *Solid State Phenomena* (2009) – skierowane do druku.**
77. **W. Kowalski, B. Grushko, D. Pavlyuchkov, M. Surowiec, *Journal of Alloys and Compounds* – skierowane do druku.**
78. W. Sun, F. J. Lincoln, K. Sugiyama, K. Hiraga, *Mat. Sci. Eng.*, **A294-296** (2000) 327.

11. Dodatek

Tablica 11

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ζ o składzie $\text{Al}_{76}\text{Ni}_5\text{Cr}_{19}$ (układ heksagonalny, $P6_3$, $a = 1.78 \text{ nm}$, $c = 1.23 \text{ nm}$).

Nr	2θ	d_{hkl}	$I_{\max} / I_{\text{obs}}[\%]$	h	k	l
1	12,114	7,3003	16,50	1	1	1
2	14,048	6,2992	6,80	0	0	2
3	15,156	5,8409	15,10	1	0	2
4	16,748	5,2892	16,40	2	1	1
5	17,279	5,1279	6,80	1	1	2
6	20,807	4,2658	8,50	2	1	2
7	25,209	3,5300	14,30	3	1	2
8	26,210	3,3973	16,90	2	1	3
9	27,184	3,2778	5,60	4	0	2
10	28,408	3,1393	7,30	0	0	4
11	30,267	2,9506	5,00	4	1	2
12	38,438	2,3400	18,50	3	2	4
13	39,105	2,3017	26,40	5	1	3
14	41,326	2,1830	65,40	6	0	3
15	42,650	2,1182	52,40	5	2	3
16	43,310	2,0874	26,90	4	4	2
17	43,831	2,0638	100,00	7	0	2
18	44,361	2,0404	86,40	6	1	3
19	45,779	1,9804	8,20	6	0	4
20	46,138	1,9659	8,60	2	1	6
21	46,934	1,9343	9,70	5	2	4
22	50,801	1,7958	10,10	7	0	4
23	63,774	1,4582	7,20	8	3	3
24	64,674	1,4401	7,90	6	4	5
25	71,239	1,3226	9,50	8	3	5
26	72,110	1,3088	7,00	10	0	5
27	73,620	1,2856	16,80	8	5	3
28	74,386	1,2743	25,00	9	1	6
29	74,959	1,2659	12,70	7	4	6
30	75,903	1,2525	5,90	12	0	2

Tablica 12

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ζ_1 o składzie $\text{Al}_{82}\text{Ni}_2\text{Cr}_{16}$ (układ romboedryczny, $R\bar{3}$ lub $R\bar{3}$, $a = 1,77 \text{ nm}$, $c = 8,04 \text{ nm}$).

Nr	2 θ	d _{hkl}	I _{max} /I _{obs} [%]	h	k	l
1	11,998	7,3185	5,20	2	0	3
2	15,356	5,7138	11,90	1	0	13
3	18,827	4,7039	5,88	2	1	10
4	21,119	4,207	5,33	2	2	6
5	25,563	3,4936	5,26	3	0	17
6	26,478	3,3613	5,68	3	2	7
7	36,761	2,4399	7,34	5	0	20
8	37,978	2,3666	9,81	5	2	9
9	38,556	2,3248	16,96	6	1	2
10	39,03	2,3031	9,56	5	2	12
11	39,496	2,2856	7,98	6	0	16
12	40,759	2,2127	23,50	4	4	0
13	41,453	2,1786	43,75	7	0	4
14	42,032	2,1452	24,79	4	4	9
15	42,518	2,1206	19,56	6	2	1
16	43,251	2,0899	35,52	6	2	7
17	44,019	2,0577	100,00	6	2	10
18	44,75	2,0229	53,00	6	1	20
19	45,79	1,9748	5,36	7	1	9
20	47,927	1,8961	5,09	8	0	6
21	72,695	1,2998	8,39	10	3	1
22	73,648	1,2863	5,15	11	1	16
23	74,884	1,2661	20,24	12	0	8
24	75,271	1,2616	28,39	12	0	10
25	76,081	1,2497	5,10	8	6	8

Tablica 13

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ϕ o składzie $\text{Al}_{80}\text{Ni}_9\text{Cr}_{11}$ (układ jednoskośny, $P2_1$ lub $P2_1/m$, $a = 1,33 \text{ nm}$, $b = 1,25 \text{ nm}$, $c = 1,25 \text{ nm}$, $\beta \approx 100^\circ$).

Nr	2θ	d_{hkl}	$I_{\max} / I_{\text{obs}} [\%]$	h	k	l
1	20,074	4,4199	9,50	3	0	0
2	22,371	3,9708	12,10	-3	0	2
3	25,292	3,5186	6,10	1	1	3
4	25,822	3,4475	11,90	2	3	0
5	41,234	2,1871	10,10	-6	1	2
6	42,640	2,1187	18,30	5	3	1
7	43,572	2,0755	100,00	6	2	0
8	44,191	2,0479	18,10	4	0	4
9	45,653	1,9856	19,7	6	2	1

Tablica 14

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ε o składzie $\text{Al}_{17}\text{Ni}_2\text{Cr}_{21}$ (układ rombowy, Cmcm , $a = 1,27 \text{ nm}$, $b = 3,46 \text{ nm}$, $c = 2,04 \text{ nm}$).

Nr	2 θ	d_{hkl}	$I_{\max} / I_{\text{obs}} [\%]$	h	k	l
1	11,464	7,7123	8,13	1	1	2
2	14,064	6,2920	14,89	0	2	3
3	16,680	5,3106	9,81	1	3	3
4	26,386	3,3750	10,24	1	5	5
5	38,683	2,3258	13,63	4	10	0
6	39,170	2,2980	19,11	5	3	3
7	40,366	2,2326	17,23	5	7	0
8	41,317	2,1834	28,94	0	8	8
9	41,555	2,1714	27,28	0	16	0
10	41,865	2,1561	45,11	3	1	8
11	42,286	2,1356	88,31	3	11	5
12	42,708	2,1155	24,73	0	14	5
13	43,039	2,0999	26,24	5	9	0
14	43,396	2,0834	26,60	6	0	0
15	43,879	2,0617	100,00	2	8	8
16	44,075	2,0530	36,71	2	16	0
17	44,520	2,0335	55,94	5	5	5
18	44,772	2,0226	19,74	0	0	10
19	50,993	1,7895	7,64	4	8	8
20	71,934	1,3115	8,67	5	3	13
21	72,274	1,3062	10,48	5	21	5
22	74,026	1,2796	16,78	3	13	13
23	74,598	1,2712	26,47	8	8	9
24	75,602	1,2566	13,26	0	24	8
25	76,028	1,2508	6,07	10	0	0

Tablica 15

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy T o składzie $\text{Al}_{-5}\text{Pd}_6\text{Cr}_{19}$ (układ rombowy, Pnma , $a = 1.49 \text{ nm}$, $b = 1.26 \text{ nm}$, $c = 1.27 \text{ nm}$).

Nr	2 θ	d_{hkl}	$I_{\text{max}} / I_{\text{obs}} [\%]$	h	k	l
1	9,6987	9,112045	11,86	0	1	1
2	15,0301	5,889735	7,51	1	0	2
3	20,5694	4,314440	5,57	1	2	2
4	21,6773	4,096380	11,59	1	0	3
5	22,6094	3,929566	10,33	3	0	2
6	23,7896	3,737217	6,22	4	0	0
7	24,1577	3,681104	8,66	2	3	0
8	24,8158	3,584954	6,26	4	1	0
9	25,1671	3,535707	16,69	2	3	1
10	25,9507	3,430695	18,72	1	3	2
11	36,1374	2,483579	9,32	6	0	0
12	38,9260	2,311833	9,73	6	2	0
13	39,5984	2,274116	19,34	5	2	3
14	39,9688	2,253889	12,51	2	2	5
15	41,4755	2,175426	7,23	6	2	2
16	42,0237	2,148306	30,44	1	5	3
17	42,2361	2,137991	38,76	6	3	0
18	42,6435	2,118504	46,46	3	5	2
19	42,8674	2,107957	100,00	5	3	3
20	43,0720	2,098416	64,44	2	3	5
21	43,2434	2,090495	63,59	2	3	5
22	43,9728	2,057499	11,89	5	2	4
23	44,9144	2,016526	21,39	7	0	2
24	45,5316	1,990614	7,87	1	2	6
25	46,2526	1,961251	6,29	6	4	0
26	62,0552	1,494417	5,72	8	1	5
27	62,4136	1,486695	6,34	4	6	5
28	63,8329	1,457017	6,17	7	6	2
29	63,9143	1,455358	5,92	5	3	7
30	71,0789	1,325215	5,40	8	6	3
31	72,8144	1,297848	5,35	3	5	8
32	73,3908	1,289073	10,68	11	0	3
33	74,2959	1,275594	6,05	1	7	7
34	74,5379	1,272050	10,98	7	0	8

Tablica 16

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ζ_2 o składzie $\text{Al}_{81,5}\text{Pd}_{1,5}\text{Cr}_{27}$ (układ heksagonalny, $a = 1,77 \text{ nm}$, $c = 1,25 \text{ nm}$).

Nr	2θ	d_{hkl}	$I_{\max} / I_{\text{obs}}[\%]$	h	k	l
1	12,1429	7,282895	7,69	1	1	1
2	14,1120	6,270788	9,21	0	0	2
3	15,2118	5,819800	18,39	1	0	2
4	16,7894	5,276330	19,46	2	1	1
5	20,8737	4,252234	9,06	2	1	2
6	21,2019	4,187151	7,99	2	2	1
7	22,0297	4,031632	6,09	3	1	1
8	25,2867	3,519250	8,83	2	3	0
9	26,2852	3,387789	15,58	2	3	1
10	28,3743	3,142929	5,51	0	0	4
11	36,5165	2,458659	5,38	5	2	0
12	37,7769	2,379471	6,28	4	2	3
13	38,4602	2,338755	65,98	3	2	4
14	39,1653	2,298258	32,60	2	1	5
15	41,2101	2,188819	51,46	5	3	0
16	41,4071	2,178863	63,50	6	0	3
17	41,8013	2,159221	10,50	3	1	5
18	42,7045	2,115620	52,94	2	5	3
19	43,3657	2,084881	26,00	0	0	6
20	43,7757	2,066305	100,00	3	5	2
21	44,3972	2,038810	75,35	2	3	5
22	44,5988	2,030061	48,91	1	7	0
23	46,2127	1,962851	7,80	4	3	4
24	50,8674	1,793620	8,10	8	1	0
25	63,8391	1,456892	5,71	7	5	1
26	65,1166	1,431363	9,86	3	2	8
27	71,3229	1,321279	7,05	8	3	5
28	72,2182	1,307088	7,66	10	0	5
29	73,7555	1,283597	12,19	5	8	3
30	74,4992	1,272614	23,63	5	3	8
31	75,1055	1,263838	15,24	7	7	0
32	76,0029	1,251132	7,44	12	0	2
33	78,2022	1,221358	10,05	8	2	7
34	90,3731	1,085837	6,98	10	5	4
35	90,8492	1,081383	9,51	13	2	1

Tablica 17

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ζ_b o składzie $Al_{73}Pd_{11}Cr_{16}$ (układ heksagonalny, $a = 1,80\text{ nm}$, $b = 1,27\text{ nm}$).

Nr	2 θ	d_{hkl}	$I_{max}/I_{obs}[\%]$	h	k	l
1	5,5869	15,805565	26,29	1	0	0
2	9,7358	9,077441	20,25	1	1	0
3	11,9624	7,392376	12,15	1	1	1
4	16,9633	5,222625	20,41	1	2	1
5	20,4656	4,336090	10,73	2	1	2
6	24,8333	3,582470	27,30	3	1	2
7	25,7980	3,450653	30,95	2	3	1
8	26,7613	3,328585	15,23	4	0	2
9	27,9115	3,193980	5,93	0	0	4
10	28,5794	3,120838	13,09	5	0	0
11	29,4170	3,033850	7,28	3	1	3
12	29,7710	2,998577	8,98	3	3	0
13	31,0761	2,875556	5,31	4	0	3
14	32,6490	2,740524	9,09	3	2	3
15	34,4589	2,600613	7,06	6	0	0
16	37,7579	2,380630	7,86	2	3	4
17	38,4271	2,340692	6,12	1	2	5
18	40,5835	2,221159	32,68	6	0	3
19	41,0058	2,199255	10,45	3	1	5
20	41,9076	2,153991	29,99	5	2	3
21	42,4391	2,128233	18,99	0	0	6
22	42,9542	2,103898	73,44	3	5	2
23	43,4972	2,078884	100,00	2	3	5
24	43,7863	2,065826	55,19	7	1	0
25	44,9267	2,016002	8,37	6	0	4
26	46,1169	1,966705	17,70	5	2	4
27	49,8468	1,827924	6,11	3	5	4
28	55,6250	1,650948	5,06	6	2	5
29	62,0335	1,494889	9,40	2	9	2
30	62,5129	1,484572	7,64	8	3	3
31	63,4179	1,465549	13,64	4	6	5
32	63,9196	1,455251	5,13	9	1	4
33	72,2094	1,307226	9,06	5	8	3
34	72,7950	1,298147	11,68	3	5	8
35	73,5344	1,286909	8,75	11	2	0
36	74,1796	1,277305	6,98	6	4	7
37	80,2217	1,195618	8,42	4	1	10
38	89,1272	1,097760	5,54	14	0	2
39	90,3019	1,086509	8,05	11	1	7

Tablica 18

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy ϵ o składzie $Al_{77}Pd_{15}Cr_{21}$ (układ rombowy, $Cmcm$, $a = 1,24$ nm, $b = 3,46$ nm, $c = 2,04$ nm).

Nr	2 θ	d_{hkl}	$I_{max}/I_{obs}[\%]$	h	k	l
1	11,478	7,7030	18,39	1	1	2
2	14,029	6,3080	20,77	0	2	3
3	16,638	5,3239	20,14	1	3	3
4	26,510	3,3597	17,61	1	5	5
5	38,777	2,3203	21,80	4	10	0
6	39,198	2,2964	27,79	5	3	3
7	40,396	2,2309	29,42	5	7	0
8	41,390	2,1798	34,38	0	8	8
9	41,897	2,1544	98,31	3	1	8
10	42,318	2,1340	100,00	3	11	5
11	42,826	2,1098	35,22	0	14	5
12	43,128	2,0958	37,43	5	9	0
13	43,429	2,0820	35,95	6	0	0
14	43,909	2,0603	89,51	2	8	8
15	44,238	2,0457	42,51	2	4	9
16	44,535	2,0326	55,85	5	5	5
17	44,807	2,0210	20,88	0	0	10
18	71,991	1,3107	16,97	5	3	13
19	72,468	1,3032	18,81	5	21	5
20	74,146	1,2777	22,89	3	13	13
21	74,657	1,2703	32,36	8	8	9
22	75,858	1,2531	20,12	0	24	8

Tablica 19

Dane dyfrakcji rentgenowskiej fazy S o składzie $\text{Al}_{80}\text{Pd}_5\text{Cr}_{15}$ (układ rombowy, $a = 2,48 \text{ nm}$, $b = 3,87 \text{ nm}$, $c = 2,04 \text{ nm}$).

Nr	2θ	d_{hkl}	$I_{\max} / I_{\text{obs}} [\%]$	h	k	l
1	23,454	3,7899	4,12	2	2	5
2	25,177	3,5343	18,49	4	8	2
3	25,409	3,5025	9,69	5	0	4
4	28,914	3,0854	4,11	1	5	6
5	38,522	2,3352	6,96	5	14	2
6	39,596	2,2742	14,09	3	6	8
7	39,762	2,2651	9,66	7	6	6
8	42,407	2,1298	25,63	1	18	1
9	42,593	2,1209	13,62	1	10	8
10	42,977	2,1028	100,00	7	6	7
11	43,580	2,0751	18,06	10	0	5
12	43,752	2,0725	12,10	5	14	5
13	43,936	2,0591	19,88	10	9	2
14	44,402	2,0386	5,03	11	4	3
15	44,642	2,0282	8,23	0	2	10
16	44,942	2,0154	4,88	4	6	9
17	49,156	1,8520	6,40	2	14	8
18	62,937	1,4756	13,48	12	5	9
19	63,208	1,4736	4,92	13	15	3
20	71,243	1,3226	6,70	16	14	0
21	73,416	1,2887	7,12	15	17	3
22	74,201	1,2770	13,07	10	15	11
23	74,347	1,2780	6,22	17	0	7
24	75,280	1,2613	6,06	3	20	12

Proces technologiczny otrzymywania próbek

W oparciu o dane literaturowe oraz na podstawie dokonanej analizy układów fazowych ustalono składy wyjściowe dla poszczególnych próbek. Przygotowano 35 próbek o różnych składach wybranych z układu Al-Ni-Cr oraz 34 próbki wybrane z układu Al-Pd-Cr. Do otrzymania próbek użyto materiałów o wysokiej czystości, a mianowicie: Al – 99,999%, Ni – 99,99%, Pd – 99,95%, Cr – 99,99%. Próbki o masach od 2 do 10 g uzyskano metodą lewitacji w piecu indukcyjnym w tyglu miedzianym chłodzonym wodą w atmosferze argonu lub metodą tradycyjnego wytopu w piecu indukcyjnym w tyglu korundowym w atmosferze helu. W celu uzyskania w miarę jednorodnego składu chemicznego w obszarze całej próbki proces topienia powtarzano do trzech razy. W rezultacie otrzymano próbki w postaci wlewków, które następnie zostały podzielone na drobniejsze kawałki. Następnie kawałki te zostały poddane obróbce cieplnej. Wygrzewanie odbywało się w piecach indukcyjnych w atmosferze argonu lub w wysokiej próżni rzędu 10^{-7} – 10^{-8} At. Kawałki próbek były umieszczone w tygielkach korundowych o średnicy otworu 8 mm. Tygielki znajdowały się w uchwytach ze szkła kwarcowego, mogących pomieścić do 8 próbek. Próbki wymagające długotrwałego wygrzewania, tj. powyżej 500 godzin, umieszczono w kwarcowych ampułkach. Wewnątrz jednej ampułki można było umieścić do 3 próbek. Aby zapobiec reakcji próbek z kwarcem, każda próbka znajdowała się w korundowym tygielku o średnicy otworu 8 mm. Z ampułek odpompowano powietrze aby nie dopuścić do utleniania się próbek. Tak przygotowane ampułki wkładano następnie do pieca indukcyjnego i poddano wyżarzaniu.

Próbki z układu Al-Ni-Cr wygrzewano temperaturach 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1025°C i 1150°C w czasie od 49 do 1703 godzin, próbki z układu Al-Pd-Cr wygrzewano w temperaturach 680°C, 780°C, 900°C, 930°C, 970°C, 990°C i 1020°C w czasie od 20 do 901 godzin. Po zakończeniu wyżarzania próbki szybko chłodzono w wodzie w celu zachowania składu fazowego obecnego w temperaturze wyżarzania.

Bardzo często próbki o tym samym składzie chemicznym były poddawane obróbce cieplnej w różnych temperaturach i w różnych czasach wyżarzania. Im wyższa temperatura, tym czas wyżarzania był krótszy, gdyż w wysokich temperaturach łatwiej uzyskać równowagę między fazami. Dla temperatury 1000°C i wyższej czas wyżarzania wynosił kilkadziesiąt godzin, natomiast dla niższych temperatur, jak np. 700°C i 800°C fazy znalazły

się w równowadze po wyżarzaniu przez kilkaset godzin (najdłuższy czas wyżarzania wynosił 1703 godziny).

Wyżarzone próbki poddano następnie obróbce mechanicznej mającej na celu przygotowanie ich do badań. Próbki przygotowane do badań metalograficznych zatopiono w krążkach z durakrylu lub bakelitu o średnicy 20 mm maksymalnie po 8 próbek w każdym krążku. Dla stopu Al-Ni-Cr wykonano 26 takich krążków a dla stopu Al-Pd-Cr – 29 krążków. Informacje na temat próbek znajdujących się w tych krążkach zamieszczono w specjalnych kartach. Tak opracione próbki poddano następnie obróbce mechanicznej, tj. szlifowaniu na polerce mechanicznej z użyciem papierów ściernych o gradacji 800, 1200, 2400 i 4000 oraz wypolerowaniu na tarczy pokrytej filcem i zwilżanej wodą z dodatkiem zawiesiny Al_2O_3 . Próbki nie były trawione chemicznie.

Próbki przeznaczone do badań za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej oraz dyfrakcji elektronowej zostały przygotowane w postaci proszku. Wyżarzone kawałki próbek zostały sproszkowane w moździerzu agatowym, przy czym proszek był zanurzony w alkoholu etylowym. W celu wykonania próbek do badań metodą dyfrakcji elektronowej proszek został naniesiony na miedziane siateczki z otworami pokrytymi folią węglową. W celu wykonania próbek do badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej proszek umieszczono pomiędzy dwoma foliami polietylenowymi (dyfraktometr Stoe STADI-P) lub naniesione na płytkę z materiału amorficznego (dyfraktometr Philips PW 1130/110).

Do badań metoda termicznej analizy różnicowej (DTA) wykorzystano lite próbki o masach 20 – 60 mg, które umieszczono w korundowych tyglach o średnicy otworu 4 mm i poddano wygrzewaniu w temperaturach do 1300°C w atmosferze helu lub argonu. Prędkość nagrzewania oraz chłodzenia zawierała się w granicach od 5 do 50 K/min.

**Załącznik do pracy doktorskiej mgr Wojciecha Kowalskiego
pt. "Fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze w układach
Al-Ni-Cr i Al-Pd-Cr"**

Skład chemiczny próbek Al-Cr-Ni

Nr próbki ANC-	Skład chem. % at.		
	Al	Cr	Ni
1	85	10	5
2	80	15	5
3	83	8	9
4	75	20	5
5	75	15	10
6	76	11	13
7	65	22,5	12,5
8	74	18	8
9	76	19	5
10	76,5	21,5	2
11	81,5	16,5	2
12	76	6	18
13	79	18	3
14	75	22	3
15	78	10	12
16	80	11	9
17	-	-	-
18	84	15	1
19	85	12	3
20	83	10	7
21	81	15	4
22	84	14	2
23	80	17	3
24	76	22	2
25	78	21	1
26	75	23	2
27	86	13	1
28	81	17	2
29	85	10	5
30	84	12	4
31	82	10	8
32	59	6	35
33	50	40	10
34	18	32	50
35	61	24	15
36	58	12	30

Skład chemiczny próbek Al-Pd-Cr

Nr próbki CPA-	Skład chem. % at.		
	Al	Pd	Cr
1	80	5	15
2	80	10	10
3	75	5	20
4	70	10	20
5	75	20	5
6	70	20	10
7	77,5	5,5	17
8	74,5	3,5	22
9	73	3,5	23,5
10	88	4	8
11	86	7	7
12	72,5	24	3,5
13	82	2,5	15,5
14	87	3	10
15	77	10	13
16	79	4	17
17	78	4	18
18	62	6	32
19	81	4	15
20	75	2,5	22,5
21	76	11	13
22	73	8	19
23	86	2	12
24	79	17	4
25	72	22	6
26	60	23	17
27	76	1,5	22,5
28	82	2	16
29	71	14	15
30	77	7,5	15,5
31	76,5	6,5	17
32	73	9	18
33	79	2,5	18,5
34	80,5	2	17,5